



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 43 03 335 A 1

②① Aktenzeichen: P 43 03 335.0  
②② Anmeldetag: 5. 2. 93  
②③ Offenlegungstag: 12. 8. 93

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 09 K 19/02  
C 09 K 19/58  
C 09 K 19/34  
C 09 K 19/40  
G 02 F 1/13  
G 02 F 1/1333  
G 02 F 1/1337  
G 02 F 1/137  
G 09 F 9/35

DE 43 03 335 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
07.02.92 US 832414

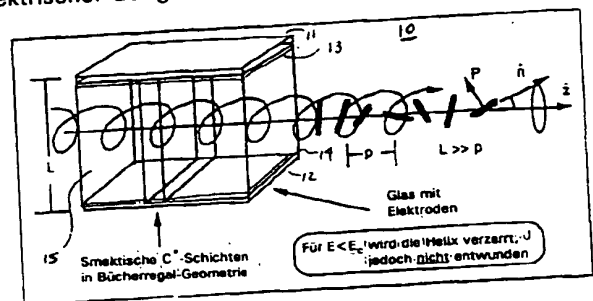
⑦① Anmelder:  
Displaytech, Inc., Boulder, Col., US; Hoechst AG,  
6230 Frankfurt, DE

⑦④ Vertreter:  
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer,  
G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J., Dipl.-Ing.; Jönsson,  
H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meyers, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 5000 Köln

⑦② Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

⑤④ Kontraststarke elektrooptische Geräte mit dem Effekt einer verzerrten Helix und darin einsetzbare ferroelektrische Flüssigkristall-Mischungen mit kurzer ferroelektrischer Ganghöhe

⑤⑦ Die Erfindung betrifft kontraststarke elektrooptische Geräte, die nicht-oberflächenstabilisierte FLC-Zellen sind, in denen der FLC eine kurze Ganghöhe in der ferroelektrischen Phase hat, sowie chirale nicht-racemische Zusammensetzungen, die eine Helix mit einer kurzen Ganghöhe in der ferroelektrischen Phase und eine lange Ganghöhe in der chiralen nematischen Phase zeigen.



DE 43 03 335 A 1

## Gebiet der Erfindung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft elektrooptische Geräte, die ferroelektrische Flüssigkristalle (FLCs) enthalten. Insbesondere sind die Geräte der vorliegenden Erfindung nicht-oberflächenstabilisierte FLC-Zellen, in denen der FLC eine kurze Ganghöhe in der ferroelektrischen Phase hat, beispielsweise ferroelektrische Geräte mit verzerter Helix [Distorted Helix Ferroelectric (DHF) devices]. Chirale nicht-racemische Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zeigen eine Helix mit einer kurzen Ganghöhe in der ferroelektrischen Phase und eine lange Ganghöhe in der chiralen nematischen Phase.

## Hintergrund der Erfindung

15 Lagerwall und Clark beschrieben den Effekt eines oberflächenstabilisierten ferroelektrischen Flüssigkristalls [surface-stabilized ferroelectric liquid-crystal (SSFLC)] und seine Anwendung auf elektrooptische Blenden und Anzeigevorrichtungen (US-Patente 43 67 924 und 45 63 059). In SSFLC-Zellen wird der FLC zwischen transparenten Elektroden in der sogenannten "Bücherregal"-Anordnung ausgerichtet, in der die smektischen Schichten im wesentlichen senkrecht zu den Elektroden verlaufen und die lange Achse der FLC-Moleküle parallel zu den Elektroden verläuft. In dieser Konfiguration wird die in der ferroelektrischen Phase typischerweise gebildete natürliche Helix durch Oberflächen-Wechselwirkungen in der Zelle unterdrückt. Die Unterdrückung der Helix resultiert in einer bistabilen Zelle, bei der die optische Achse der Zelle durch Änderung des Vorzeichens der angelegten Treiber-Spannung in der Ebene der Elektroden um  $2\theta$  gedreht werden kann, worin  $\theta$  der Neigungswinkel ist. Der Neigungswinkel ist eine dem FLC innewohnende Eigenschaft. Um die Helix zu unterdrücken, muß die Zelldicke ( $d$ ) der Größe der Ganghöhe vergleichbar oder kleiner als letztere sein. So sollte für Anwendungen im Sichtbaren, wo Zelldicken von 0,5 bis 6  $\mu\text{m}$  am nützlichsten sind (wenn man eine Doppelbrechung von 0,15 bis 0,3 annimmt), die Ganghöhe der natürlichen Helix des SSFLC in dem FLC länger als 0,5 bis 10  $\mu\text{m}$  sein.

Elektrooptische Effekte in FLC-Zellen, in denen die Helix in der smektischen C\*-Phase nicht durch Oberflächen-Stabilisierung unterdrückt wird, sind ebenfalls beschrieben worden. Der ferroelektrische Effekt einer verzernten Helix [Distorted Helix Ferroelectric (DHF) effect], der beispielsweise bei Ostovski et al., Advances in Liquid Crystal Research and Applications, Oxford/Budapest (1980), Seite 469, und bei Fufschilling und Schadt (1989), J. Appl. Phys. 66 (8): 3877 — 3882, beschrieben ist, wird bei FLCs beobachtet, die zwischen Elektroden-Platten ausgerichtet sind, bei denen die Ganghöhe der natürlichen Helix in der smektischen C\*-Phase (oder einer anderen chiralen geeigneten smektischen ferroelektrischen Phase) genügend kurz ist, d. h. kürzer als die Dicke ( $d$ ) der FLC-Zelle, so daß die Helix nicht unterdrückt wird. DHFLC-elektrooptische Geräte haben einen zwischen Elektroden-Platten ausgerichteten FLC. Am typischsten ist der FLC planar ausgerichtet und liegt in der "Bücherregal"-Geometrie vor. Eine Treiberspannung wird an die Elektroden angelegt, um ein elektrisches Feld quer zur FLC-Schicht zu erzeugen. Anders als bei oberflächenstabilisierten FLC-Geräten liegt die natürliche Helix der ausgerichteten chiralen smektischen Phase in dem ausgerichteten FLC-Material in dem DHF-Effekt-Gerät vor. Die Helix bildet sich parallel zu den Platten und senkrecht zu den smektischen Schichten aus, wie in Fig. 1 erläutert wird. Die Größe der Ganghöhe der Helix ist der Abstand längs der Achse der Helix für eine volle Umdrehung der Helix, und das Vorzeichen der Ganghöhe (+ oder -) bezeichnet die Richtung der Verdrehung der Helix. Der Begriff "kurze" Ganghöhe, die ein positiver oder negativer Wert sein kann, wird mit kürzeren axialen Strecken für eine volle Umdrehung der Helix in Verbindung gebracht. Der Begriff "Ganghöhe", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf die Größe (des Betrags) der Ganghöhe; die Begriffe "Vorzeichen der Ganghöhe" oder "Verdrehung" beziehen sich auf die Richtung der Verdrehung.

SSFLC- und DHF-Zellen können in der Betriebsart der Reflexion betrieben werden, bei der eine der Elektroden-Platten reflektierend ist (siehe beispielsweise US-Patent 47 99 776).

50 Wenn die Größe der C\*-Helix-Ganghöhe der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes vergleichbar ist, erscheint ein gestreiftes Muster in dem Gerät, und im Effekt wird ein Beugungsgitter gebildet. Wenn die Größe der Ganghöhe kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist (und vorzugsweise kleiner als  $1/2 \lambda$  des Lichtes), wird die Lichtbeugung minimiert, und der scheinbare Brechungsindex des FLC ist der Mittelwert über viele Direktor-Orientierungen der Helix, wie in Fig. 1 gezeigt ist. Im feldfreien Zustand mit einem angelegten elektrischen Feld Null und ohne Oberflächenstabilisierung befindet sich die C\*-Helix in ihrem natürlichen Zustand. Der molekulare Direktor  $\hat{n}$  bildet einen Winkel,  $\theta$ , mit der Normalen der Schicht. Im feldfreien Zustand ( $E = 0$ ) tritt infolge des Vorhandenseins der Helix Mittelwert-Bildung ein, und die scheinbare optische Achse des DHFLC fällt mit der Helix-Achse zusammen, wie in Fig. 1 dargestellt ist.

Wenn die über der FLC-Schicht angelegte Spannung oberhalb eines bestimmten kritischen Wertes  $E_c$  liegt, wird die Helix vollständig entwunden und bildet zwei deutliche optische Zustände wie in einem SSFLC-Gerät. Die Einwirkung einer Spannung unterhalb von  $E_c$  verformt die Helix und erzeugt eine effektive Drehung der optischen Achse des DHFLC. Die Orientierung der optischen Achse der DHFLC-Schicht kann in kontinuierlicher Weise proportional zu dem angelegten elektrischen Feld unter Veränderung der optischen Anisotropie des FLC verändert werden. DHF-Zellen entfalten eine Rotation ihrer optischen Achse, die von der Größe des angelegten elektrischen Feldes abhängt, und zeigen ebenfalls eine Änderung der scheinbaren Doppelbrechung ( $\Delta n$ ) als Funktion der Größe des angelegten elektrischen Feldes.

Der maximale, durch ein Feld induzierte Winkel der Rotation der optischen Achse des DHFLC ist  $\theta$ , der Neigungswinkel des Materials. Eine maximale, durch ein Feld induzierte Rotation der optischen Achse von  $2\theta$

kann durch Anlegen einer  $+/-$ -Spannungsstufe,  $+/- E_{\max}$ , erhalten werden, worin  $E_{\max}$  die benötigte minimale Spannung ist, um eine Rotation von  $\Theta$  zu erreichen, und der Betrag von  $E_{\max}$  kleiner als  $E_c$  ist.

DHF-Effekt-Zellen zeigen infolge der oben angegebenen Mittelwert-Bildung typischerweise einen signifikant niedrigeren scheinbaren Brechungsindex als SSFLC-Zellen. So sind für eine gewünschte optische Verzögerung DHF-Zellen typischerweise dicker als vergleichsweise SSFLC-Zellen. Die Doppelbrechung für DHFLC-Zellen liegt typischerweise im Bereich von etwa 0,06 bis 0,13, etwa 1/2 derjenigen von SSFLC-Zellen. Als Folge davon sind DHFLC-Wellenplatten typischerweise dicker als vergleichbare SSFLC-Wellenplatten. Materialien mit hoher Doppelbrechung sind bei DHF-Anwendungen von Nutzen, um die Zelldicken zu minimieren.

$E_c$  ist der spontanen Polarisation des FLC und der Ganghöhe der ferroelektrischen Phase gemäß der Beziehung

$$E_c P_s \propto \left[ \frac{1}{p^2} \right]$$

umgekehrt proportional.

Somit gilt: Je höher die spontane Polarisation ist und je länger die Ganghöhe ist, desto niedriger ist die zur Steuerung des Effekts erforderliche Spannung. Die Ansprechzeit ( $\tau$ ) für die DHFLC-Zelle ist definiert als

$$\tau \propto \gamma \frac{p^2}{\Theta^2}$$

worin  $\gamma$  die Orientierungs-Viskosität ist und  $\Theta$  der Neigungswinkel ist. Die Erhöhung von  $P_s$  erniedrigt die Schwellenspannung, erhöht jedoch nicht die Geschwindigkeit, während eine Verkürzung der Ganghöhe sowohl die Geschwindigkeit als auch  $E_c$  erhöht. Dadurch, daß sowohl  $P_s$  erhöht wird als auch  $p$  erniedrigt wird, kann die Antwortgeschwindigkeit signifikant gesteigert werden, während eine niedrige Schwellenspannung erhalten bleibt. Auch eine Erniedrigung der Viskosität verbessert die Ansprechzeit.

Die EP-Anmeldung 3 09 774 betrifft DHFLC-Anzeige-Zellen mit chiralen smektischen FLCs, deren Helix-Struktur durch ein elektrisches Feld verändert werden kann, um ihre optische Anisotropie zu verändern. Die Anmeldung betrifft DHF-Zellen, bei denen das Verhältnis der Zelldicke zu der Ganghöhe der Helix ( $d/p$ ) des FLC mehr als 5 und vorzugsweise mehr als 10 beträgt, bei denen  $\Theta$  zwischen 22,5°C und 50°C liegt und bei denen offensichtlich erzwungen wird, daß ein sogenannter Phasenfaktor

$$\frac{d\Theta^2 \Delta n}{\lambda}$$

größer als 0,1 und vorzugsweise größer als 0,45 ist. Diese Forderung erlegt den Zelldicken Grenzen auf, die Anwendungen der DHFLC-Geräte einschränken können. Die Anmeldung betrifft FLC-Gemische aus 5-Alkyl-2-(p-alkoxyphenyl)pyrimidinen und einem chiralen nicht-racemischen Terphenyldiester (siehe auch die EP-Anmeldung 3 39 414).

Die EP-Anmeldung 4 05 346 betrifft bistabile FLC-Zellen mit ausgerichteten FLCs mit einem achiralen smektischen C-Wirtsmaterial-Gemisch und einem Dotierungsmittel, das eine Ganghöhe kleiner als 1  $\mu\text{m}$  induziert. Es wird berichtet, daß die Gemische eine spontane Polarisation größer als 10 nC/cm<sup>2</sup> und einen Wert  $\Theta$  größer als 10° aufweisen. Nach erfolgreicher Bildung in einem elektrischen Feld zeigt die Zelle dunkle parallele Linien bei der Spannung Null zwischen gekreuzten Polarisatoren, was ein Anzeichen für eine nicht-homogene Struktur ist.

Die EP-Anmeldung 4 04 081 betrifft FLC-Elemente mit hoher Polarisation und kurzer Ganghöhe. Diese Anmeldung betrifft die Verwendung von Materialien mit kurzer C\*-Ganghöhe, worin  $p$  wenigstens kleiner als 1/2  $d$  ist, in SSFLC-Zellen, um die optische Hysterese auszuschalten, die in Zellen mit einer hohen spontanen Polarisation beobachtet wird. Berichtet wird über Gemische mit einer C\*-Ganghöhe im Bereich von 0,25  $\mu\text{m}$  bis 0,63  $\mu\text{m}$ , jedoch betrug von diesen die kürzeste Ganghöhe bei Raumtemperatur etwa 0,39  $\mu\text{m}$ . Es wurde berichtet, daß die FLC-Gemische mit kurzer C\*-Ganghöhe bei Raumtemperatur N\*-Ganghöhen haben, die wenigstens größer als 8  $\mu\text{m}$  sind. Funschilling und Schadt (1989), J. Appl. Phys. 66 (8): 3877 — 3882, berichten über schnell ansprechende, für den Multiplex-Betrieb geeignete DHFLC-Anzeigen. Die Autoren teilen mit, daß DHF-Zellen FLCs mit sowohl einer sehr kurzen Ganghöhe, die viel kleiner ist als die Zelldicke, als auch schwachen Oberflächen-Wechselwirkungen in der Zelle erfordern. Es wird mitgeteilt, daß mehrere Verfahren der Herstellung die Neigung der Helix zur Entwindung vermindern: Die Einwirkung einer Scherung, die Benutzung verschiedener Richtungen des Reibens auf der oberen und der unteren Platte der Zelle und Oberflächen-Behandlungen, die zu Zick-Zack-Defekten in den SSFLCs führen. Diese Behandlungen üben jedoch eine nachteilige Wirkung auf den optischen Kontrast der Zelle aus. Sie berichten über DHF-Zellen, die durch Reiben der Ausrichtungsschichten in einer Richtung (unidirektionales Reiben) hergestellt wurden, mit einem Kontrast-Verhältnis (EIN/AUS) von 12 : 1 und über DHF-Zellen gescherter Zellen von 40 : 1. Dementsprechend wird die Herstellung kontraststarker elektrooptischer DHFLC-Geräte problematisch.

## Zusammenfassung der Erfindung

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, schnell ansprechende, kontraststarke elektrooptische FLC-Geräte bereitzustellen, in denen der FLC seine gegen Entwindung stabile Helix-Direktor-Struktur beibehält. Es ist ein besonderes Ziel der vorliegenden Erfindung, schnell ansprechende, kontraststarke elektrooptische DHFLC-Geräte bereitzustellen, die gegen Entwindung stabil sind. Es ist auch ein Ziel der vorliegenden Erfindung, FLC-Zusammensetzungen mit Flüssigkristallphasen-Eigenschaften, kurzer Ganghöhe der ferroelektrischen Phase, einer langen  $N^*$ -Ganghöhe und einer hohen spontanen Polarisierung verfügbar zu machen, die in elektrooptischen FLC-Geräten brauchbar sind, die eine kurze ferroelektrische Ganghöhe benötigen, und die von besonderem Nutzen in elektrooptischen FLC-Geräten sind, die die Anwesenheit einer Helix-Direktor-Struktur in dem FLC benötigen.

Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, schnell ansprechende, kontraststarke DHFLC-Zellen verfügbar zu machen, die gegen Entwindung stabile Halbwellenplatten sind, insbesondere solche, die im Gebiet der sichtbaren Wellenlängen einsetzbar sind.

Zur Erreichung dieser Ziele macht die vorliegende Erfindung kontraststarke elektrooptische Geräte verfügbar, die nicht-oberflächenstabilisierte FLC-Zellen enthalten, die eine Struktur eines helixartigen Direktors ( $\hat{n}$ ) behalten und eine Änderung der optischen Anisotropie als Funktion der Größe des angelegten elektrischen Feldes oder der Treiberspannung zeigen. Insbesondere macht die vorliegende Erfindung kontraststarke DHF-Effekt-Zellen verfügbar. Die FLC-Zellen der vorliegenden Erfindung umfassen chirale ferroelektrische Flüssigkristalle, die eine ferroelektrische Phase, beispielsweise eine smektische  $C^*$ -Phase, und eine chirale nematische ( $N^*$ -) Phase bei Temperaturen oberhalb der ferroelektrischen Phase aufweisen. Die FLC-Zellen der vorliegenden Erfindung umfassen Elektroden enthaltende Platten mit gleichmäßigem Abstand voneinander, zwischen denen der FLC ausgerichtet ist. Wenigstens eine der Elektroden-Platten ist transparent oder semitransparent. Eine der Elektroden-Platten kann reflektierend sein, wodurch eine DHF-Zelle gebildet wird, die in der Betriebsart der Reflexion arbeitet. Die Zelle wird mit einem Mittel zum Erfassen der durch das Anlegen des elektrischen Feldes ausgelösten Veränderung der optischen Anisotropie in dem FLC ausgestattet; beispielsweise können bei einer in der Betriebsart der Transmission arbeitenden Zelle ein Polarisator am Eingang und ein Analysator für die Polarisierung auf den beiden Seiten der Elektrodenplatten angebracht werden.

Ein Mittel zum Ausrichten des FLC kann innerhalb der Zelle im Kontakt mit dem FLC bereitgestellt werden, beispielsweise auf den inneren Oberflächen der Elektrodenplatten. Das Mittel zum Ausrichten kann eine Ausrichtungsschicht sein, die vor dem Einführen des FLC zwischen die Platten dem unidirektionalen, parallelen oder antiparallelen, Reiben oder Bürsten unterzogen wird. Beispielsweise können Nylon-, Polyimid- oder Polyamid-Schichten auf den Platten abgeschieden oder auf die Platten geschleudert werden. Das schräge Abscheiden von  $SiO_2$ -Zellen ist ein alternatives Mittel zum Ausrichten. Ausrichtungsschichten aus geriebenem Nylon werden für die Herstellung kontraststarker DHFLC-Zellen bevorzugt.

Die FLC-Schichten der Geräte der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise planar und am meisten bevorzugt in der "Bücherregal"-Geometrie ausgerichtet. In den FLC-Vorrichtungen der vorliegenden Erfindung ist die Ganghöhe der natürlichen Helix des FLC in der ferroelektrischen Phase soweit hinreichend kürzer als die Dicke der ferroelektrischen Flüssigkristall-Schicht, d. h. die Dicke ( $d$ ) der FLC-Zelle, daß die ferroelektrische Flüssigkristallschicht in dem Gerät eine Helix-Direktor-Struktur zeigt und somit nicht oberflächenstabilisiert ist. In der  $N^*$ -Phase der FLCs ist zur Erleichterung der Ausrichtung des FLC in dem Gerät die Ganghöhe der natürlichen Helix hinreichend größer als die Zelldicke, so daß das Gerät einen starken optischen Kontrast von wenigstens etwa 40 : 1, und mehr bevorzugt von 100 : 1 oder mehr, anzeigt. Zur weiteren Erleichterung einer guten Ausrichtung ist es wünschenswert, daß der FLC auch eine orthogonale smektische Phase als Zwischenstufe in Bezug auf die Temperatur zwischen der ferroelektrischen Phase und der  $N^*$ -Phase hat. Zu den orthogonalen smektischen Phasen gehören, neben anderen, die smektische A-Phase und die smektische B-Phase. Die Anwesenheit der smektischen A-Phase wird bevorzugt.

Kontraststarke elektrooptische Geräte der vorliegenden Erfindung umfassen vorzugsweise FLC-Materialien, worin die Größe der Ganghöhe der natürlichen Helix in der ferroelektrischen Phase kleiner als etwa  $1/5 d$  (der Dicke der FLC-Zelle) ist und die Größe der Ganghöhe der natürlichen Helix in der  $N^*$ -Phase wenigstens etwa gleich  $d$  ist. Es ist jedoch mehr erwünscht, daß die Größe der Ganghöhe der natürlichen Helix in der ferroelektrischen Phase kleiner als etwa  $1/10 d$  ist. Die Ganghöhe der natürlichen Helix in der  $N^*$ -Phase ist vorzugsweise länger als etwa  $4 d$  und mehr bevorzugt länger als  $8 d$ .

Es wird bevorzugt, daß die FLCs der vorliegenden Erfindung ferroelektrische Phasen mit den gewünschten Ganghöhen-Eigenschaften bei anwendbaren Betriebstemperaturen des Geräts haben. Anwendbare Betriebstemperaturen für ein FLC- oder DHFLC-Gerät hängen von der gewünschten Anwendung des Geräts ab. In manchen Fällen ist der Betrieb bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$ ) oder darunter ( $10^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$ ) erwünscht. In anderen Fällen, beispielsweise Geräten zur Projektion, sind höhere Betriebstemperaturen ( $50^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$ ) wünschenswert. Somit liegen die anwendbaren Betriebstemperaturen für Geräte der vorliegenden Erfindung im Bereich von etwa  $10^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$ . Die FLCs der vorliegenden Erfindung zeigen vorzugsweise die erwünschten Eigenschaften der langen  $N^*$ -Ganghöhe bis zu etwa  $1-2^\circ\text{C}$  oberhalb der Übergangstemperatur in die  $N^*$ -Phase. Mehr bevorzugt zeigen die FLCs der vorliegenden Erfindung die erwünschte lange  $N^*$ -Ganghöhe bei wenigstens bis zu  $5^\circ\text{C}$  oberhalb des  $N^*$ -Übergangspunktes. Am meisten bevorzugt zeigen die FLCs der vorliegenden Erfindung die erwünschte lange  $N^*$ -Ganghöhe über die gesamte  $N^*$ -Phase hinweg an.

Ferroelektrische Phasen der vorliegenden Erfindung sind chirale geneigte smektische Phasen, einschließlich der smektischen Phasen  $C^*$ ,  $I^*$ ,  $F^*$ ,  $H^*$ ,  $J^*$  und  $G^*$ , die sämtlich ferroelektrische Eigenschaften zeigen (Meyer et al. (1975), J. de Physique 36, L-69j). Die bevorzugte ferroelektrische Phase der FLCs der vorliegenden Erfindung ist eine smektische  $C^*$ -Phase.

Orthogonale smektische Phasen der vorliegenden Erfindung sind diejenigen, in denen die lange Molekülachse der FLC-Verbindungen im Mittel senkrecht zu den smektischen Schichten verlaufen, einschließlich der smektischen A- und B-Phasen.

Für den Einsatz im Bereich der sichtbaren Wellenlängen werden Dicken der FLC-Zellen zwischen etwa 0,5 und 6,0 µm bevorzugt, je nach der Doppelbrechung des FLC. Um Beugungseffekte zu vermeiden und Effekte der Oberflächen-Stabilisierung bei DHFLC-Anwendungen im Sichtbaren zu vermeiden, wird es bevorzugt, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix des FLC in der ferroelektrischen Phase wesentlich kleiner als die Wellenlänge des zu verwendenden Lichtes und wesentlich kleiner als die Zelldicke ist. Eine Ganghöhe in der ferroelektrischen Phase mit einem Betrag im Bereich von weniger als 0,1 bis 1,2 µm ist wünschenswert. Eine Ganghöhe in der Phase mit einem Betrag von weniger als etwa 0,25 µm ist mehr erwünscht, und einem Betrag von weniger als etwa 0,15 µm ist am meisten erwünscht. Eine natürliche N\*-Ganghöhe mit einer Größe von mehr als 4 d ist in solchen Zellen wünschenswert, und eine solche von mehr als 8 d ist mehr erwünscht. Die bevorzugte ferroelektrische Phase ist die smektische C\*-Phase. Wiederum ist es für DHFLC-Geräte, die im Sichtbaren brauchbar sind, bevorzugt, daß die FLCs des Geräts die gewünschte ferroelektrische Phase und Ganghöhe bei einer anwendbaren Betriebstemperatur zeigen und eine N\*-Ganghöhe bis zu etwa 5°C oberhalb des Übergangs in die N\*-Phase zeigen. Es wird ebenfalls wiederum bevorzugt, daß die FLCs eine smektische A-Phase zwischen einer smektischen C\*- und der chiralen nematischen Phase haben.

Zur Erreichung der kontraststarken Geräte der vorliegenden Erfindung, insbesondere kontraststarker DHFLC-Geräte, werden FLC-Zusammensetzungen verfügbar gemacht, die wenigstens zwei Komponenten umfassen und die eine ferroelektrische Phase und eine N\*-Phase bei Temperaturen oberhalb der ferroelektrischen Phase umfassen, worin die Ganghöhe der natürlichen Helix in der ferroelektrischen Phase kleiner als etwa 1/5 d, vorzugsweise kleiner als etwa 1/10 d, ist und die Ganghöhe der natürlichen Helix in der chiralen nematischen Phase gleich oder größer als d ist, vorzugsweise größer als 4 d und mehr bevorzugt größer als 8 d. Bevorzugte Zusammensetzungen sind solche mit einer ferroelektrischen smektischen C\*-Phase.

FLC-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen ein chirales Dotierungsmittel, das in der ferroelektrischen Phase eine kurze Ganghöhe der natürlichen Helix induziert, eine kurze Ganghöhe der natürlichen Helix jedoch nicht in der chiralen nematischen Phase der FLC-Zusammensetzung induziert. FLC-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen weiterhin ein Wirtsmaterial, das selbst eine geneigte smektische Phase besitzt und chiral oder achiral sein kann. Die Wirte haben meist bevorzugt eine nematische Phase bei Temperaturen oberhalb derselben der geneigten smektischen Phase und haben vorzugsweise auch eine orthogonale smektische Zwischenphase, die hinsichtlich ihrer Temperatur zwischen denen der geneigten smektischen Phase und der nematischen Phase liegt. In der FLC-Zusammensetzung ist die Ganghöhe der natürlichen Helix in der N\*-Phase wenigstens 4mal länger, und vorzugsweise 10mal länger, als diejenige in der ferroelektrischen Phase. Die FLC-Zusammensetzungen können mehr als ein eine kurze Ganghöhe induzierendes chirales Dotierungsmittel enthalten, von denen vorzugsweise alle das gleiche Vorzeichen der Ganghöhe der ferroelektrischen Phase enthalten. Zur Maximierung der N\*-Ganghöhe ist es wünschenswert, daß nicht alle der in den FLC-Zusammensetzungen kombinierten chiralen Dotierungsmittel das gleiche Vorzeichen der N\*-Ganghöhe haben. Die Wirtsmaterialien können meistens Mischungen von Komponenten sein und sind meistens auch solche. Die Wirtsmaterialien sind typischerweise achiral, können jedoch chirale nicht-racemische FLCs mit einer niedrigen spontanen Polarisierung sein. Wenn ein chiraler nicht-racemischer FLC-Wirt eingesetzt wird, wird es bevorzugt, daß der FLC-Wirt und die eine kurze Ganghöhe induzierenden FLC-Dotierungsmittel, die miteinander kombiniert werden, das gleiche Vorzeichen der ferroelektrischen Ganghöhe haben.

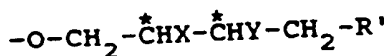
Bevorzugte FLC-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zeigen mit abnehmender Temperatur die nachstehende Phasen-Folge: I, N\*, orthogonal-smektisch, ferroelektrisch, X (worin I isotrop ist, N\* chiral nematisch ist und X kristallin ist). Mehr bevorzugt zeigen die FLC-Zusammensetzungen mit abnehmender Temperatur die Phasen-Folge I, N\*, A, C\*, X (worin I = isotrop, N\* = chiral nematisch, A = smektisches A, C\* = smektisches C\* und X = kristallin).

Die FLC-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch ein Kompensationsmittel für die Ganghöhe der nematischen Phase oder Gemische solcher Mittel enthalten, die sämtlich vorzugsweise das entgegengesetzte Vorzeichen der N\*-Ganghöhe (d. h. der Richtung der Helix-Verdrillung) wie das des Gemischs aus dem FLC-Wirt und dem eine kurze Ganghöhe induzierenden FLC-Dotierungsmittel enthalten.

Bevorzugte FLC-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten weniger als etwa 30 Gew.-% der eine kurze Ganghöhe induzierenden chiralen Dotierungsmittel oder weniger als etwa 5 bis 10 Gew.-% der Kompensationsmittel für die nematische Ganghöhe. Mehr bevorzugte Zusammensetzungen enthalten weniger als etwa 20 Gew.-% der eine kurze Ganghöhe induzierenden Dotierungsmittel. Mehr bevorzugte Zusammensetzungen enthalten weniger als etwa 1 Gew.-% der Kompensationsmittel für die nematische Ganghöhe.

In bevorzugten FLC-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ist die Größe der spontanen Polarisierung größer als etwa 10 nC/cm<sup>2</sup>. Bevorzugte FLC-Zusammensetzungen haben Neigungswinkel, die größer sind als etwa 10°, mehr bevorzugt größer als etwa 18° und am meisten bevorzugt gleich oder größer als 22,5°.

Allgemein bevorzugte chirale Dotierungsmittel der vorliegenden Erfindung sind chirale nicht-racemische Verbindungen mit einem Flüssigkristall-Kern, einer zweiten Schwanz-Gruppe und einem chiralen substituierten 2,3-Dihaloalkyloxy-Schwanz der Formel



worin

\* ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom darstellt,

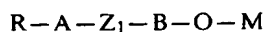
X und Y unabhängig voneinander Halogene sind und

R' eine Gruppe mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen ist, in der ein oder mehrere, einander nicht-benachbarte Kohlenstoff-Atome durch eine Doppelbindung, ein O-Atom, ein S-Atom oder eine Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt sein können, oder

R' eine Acyl-Gruppe —OCO—R'' ist, in der R'' eine Gruppe mit 2 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen ist, in der ein oder mehrere, einander nicht-benachbarte Kohlenstoff-Atome durch eine Doppelbindung, ein O-Atom, ein S-Atom oder eine Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe ersetzt sein können.

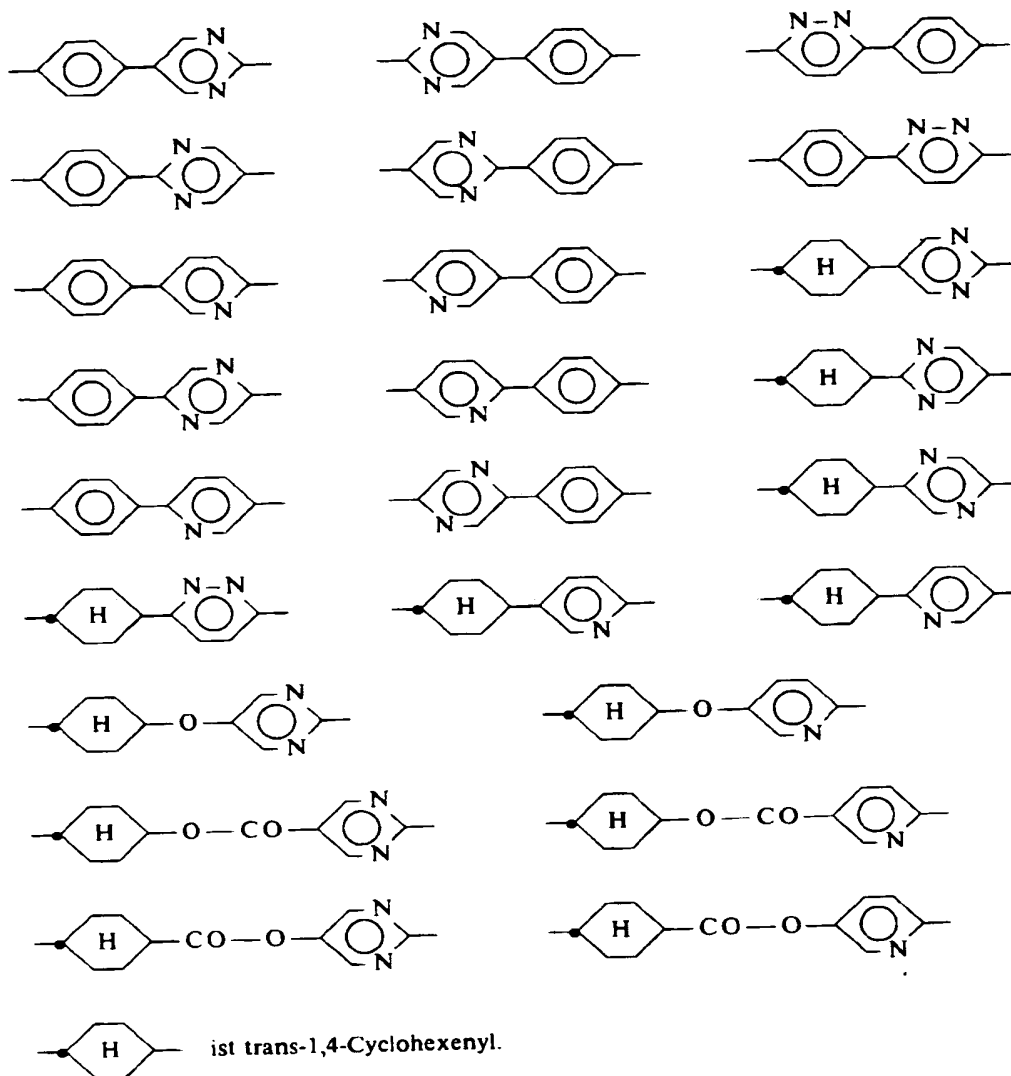
R' kann geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenyl-Teile sowie Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-Teile enthalten. Bevorzugte chirale Dotierungsmittel sind solche, in denen X und Y unabhängig voneinander F oder Cl sind, und mehr bevorzugte FLC-Dotierungsmittel sind diejenigen, in denen X und Y beide F sind. Im allgemeinen können der Flüssigkristall-Kern und das chirale Dotierungsmittel beliebige mesomorphe Gruppen sein, die mit der Induzierung einer kurzen Ganghöhe kompatibel sind, beispielsweise solche, die aromatische oder Cyclohexyl-Gruppen enthalten. Zwei- und Drei-Ring-Kerne sind bevorzugt. Die zweite Schwanz-Gruppe kann im allgemeinen chiral oder achiral sein und enthält typischerweise 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atome und kann, unter anderem, ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alken, Cycloalkyl, Cycoalkenyl, Ether, Ester, Acyl, Thioether, Thioester oder eine Alkylsilyl-Gruppe sein.

In speziellen Ausführungsformen sind eine kurze Ganghöhe induzierende chirale Dotierungsmittel der vorliegenden Erfindung chirale nicht-racemische Verbindungen der Formel

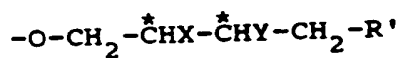


in der A und B unabhängig voneinander aus 1,4-Phenylen, 1,4-Phenylen, in dem ein oder zwei der Ring-Kohlenstoff-Atome durch Stickstoff-Atome ersetzt sind, oder 1,4-Cyclohexylen ausgewählt sein können und Z<sub>1</sub> ist eine Einfachbindung, ein O-Atom, eine —CO—O-oder eine —O—CO-Gruppe.

Beispielsweise kann —A—Z<sub>1</sub>—B— umfassen:



R ist eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen, in der ein oder mehrere, einander nicht-benachbarte Kohlenstoff-Atome durch eine Doppelbindung, ein O-Atom, ein S-Atom oder eine  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ersetzt sein können; R kann geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-Teile enthalten, und  
O—M ist eine 2,3-Dihalogenalkyloxy-Struktureinheit der Formel



worin

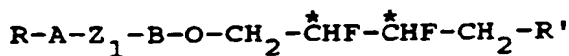
\* ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom darstellt,

X und Y unabhängig voneinander Halogene sind und

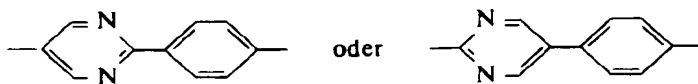
R' eine Gruppe mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen ist, in der ein oder mehrere, einander nicht-benachbarte Kohlenstoff-Atome durch eine Doppelbindung, ein O-Atom, ein S-Atom oder eine  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ersetzt sein können, oder eine Acyl-Gruppe  $-\text{OCO}-\text{R}''$ , worin

R'' eine Gruppe mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen ist, in der ein oder mehrere, einander nicht-benachbarte Kohlenstoff-Atome durch eine Doppelbindung, ein O-Atom, ein S-Atom oder eine  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ersetzt sein können.

R' und R'' können geradkettige oder verzweigte Alkyl-Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-Teile enthalten. In anderen speziellen Ausführungsformen sind eine kurze Ganghöhe induzierende chirale Dotierungsmittel der vorliegenden Erfindung chirale nicht-racemische Verbindungen der Formel



- 5 in der  
 \* ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom darstellt,  
 Z<sub>1</sub> eine Einfachbindung ist,  
 B ein 1,4-Phenylen ist und  
 A ein 2,5-Phenylpyrimidin ist,  
 10 z. B. kann  $-A-Z_1-B-$

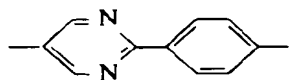


sein, und worin  
 R' eine Gruppe mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen oder eine Acyl-Gruppe  $-OCO-R''$  mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen ist.

- 20 In speziellen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann R' eine Alkyl-Gruppe mit 3 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen, ein  $\omega$ -Monoalken mit 3 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkylsilyl-Gruppe mit 4 bis etwa 22 Kohlenstoff-Atomen oder eine Acyl-Gruppe  $-OCO-R''$  sein, in der R'' eine Alkyl-Gruppe mit 3 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen oder eine Alkylsilyl-Gruppe mit 4 bis etwa 22 Kohlenstoff-Atomen ist.

- 25 In anderen speziellen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann R' eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen oder eine Acyl-Gruppe  $-OCO-R''$  sein, in der R'' eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen ist. Bevorzugte Alkyl-Gruppen R' und R'' haben etwa 6 bis etwa 12 Kohlenstoff-Atome.

In einer noch spezielleren Ausführungsform ist der Kern  $-A-Z_1-B-$

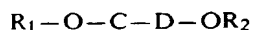


35 und

- R' ist eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen, eine  $\omega$ -Alken-Gruppe mit 2 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkylsilyl-Gruppe mit 4 bis etwa 22 Kohlenstoff-Atomen oder eine Acyl-Gruppe  $-OCO-R''$ , in der R'' eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen, eine  $\omega$ -Alken-Gruppe mit 2 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen oder eine Alkylsilyl-Gruppe mit 4 bis etwa 22 Kohlenstoff-Atomen sein kann. Bevorzugte Alkyl-Gruppen für R' und R'' sind solche, die etwa 6 bis 12 Kohlenstoff-Atome haben.

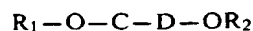
Mehr bevorzugt sind, um FLC-Zusammensetzungen mit einer höheren spontanen Polarisation zu erhalten, chirale Dotierungsmittel mit 2, 3-Difluoralkyl-Schwänzen, in denen die Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoff-Atome 2(R), 3(R) oder 2(S), 3(S) ist.

- 45 In den Geräten der vorliegenden Erfindung einsetzbare Wirte umfassen wenigstens etwa 10 Gew.-% einer oder mehrerer dioxysubstituierter Verbindungen der Formel



- 50 in der eine der Gruppen C oder D ein 1,4-Phenylen ist und die andere der Gruppen C oder D ein 1,4-Phenylen ist, in dem eines oder mehrere der Kohlenstoff-Atome des Rings jeweils durch ein Stickstoff-Atom ersetzt sind, und worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenyl-Gruppen mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen oder eine Alkylsilyl-Gruppe mit 4 bis etwa 22 Kohlenstoff-Atomen sind. R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> können geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-Teile enthalten. Bevorzugte Wirts-Komponenten der vorliegenden Erfindung sind Phenylpyrimidine, in denen eine der Gruppen C oder D ein 1,4-Phenylen ist und die andere der Gruppen C oder D ein 2,5-Pyrimidin ist. In speziellen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Alkyl-Gruppen oder  $\omega$ -Monoalkene mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen oder Silylalkyl-Gruppen mit einer endständigen Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe mit 4 bis etwa 22 Kohlenstoff-Atomen. Bevorzugte Alkyl-Gruppen R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> haben etwa 6 bis etwa 12 Kohlenstoff-Atome.

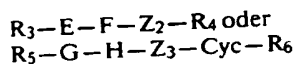
- 60 In einer speziellen Ausführungsform umfassen Wirte der vorliegenden Erfindung wenigstens etwa 10 Gew.-% einer Verbindung der Formel



- 65 in der C ein 2,5-Pyrimidin ist und D ein 1,4-Phenylen ist und worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Alkyl- oder  $\omega$ -Alkenyl-Gruppen mit 3 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen sind.

Wirte der vorliegenden Erfindung können auch eine oder mehrere der Verbindungen der folgenden Formeln



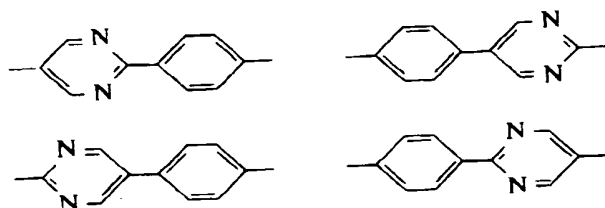


umfassen, worin

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenyl-Gruppen mit etwa 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen oder eine Alkylsilyl-Gruppe mit etwa 4 bis etwa 22 Kohlenstoff-Atomen sind. Die Gruppen  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  können geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl-Teile enthalten.

Eine der Gruppen E oder F ist 1,4-Phenylen, und die andere der Gruppen E oder F ist 1,4-Phenylen, worin ein Sauerstoff-Atom, eine  $-\text{CO}-\text{O}-$  oder eine  $-\text{O}-\text{CO}-$  Gruppe. Eine der Gruppen G oder H ist 1,4-Phenylen, und die andere der Gruppen G oder H ist 1,4-Phenylen, worin ein oder zwei der Ring-Kohlenstoff-Atome durch ein Stickstoff-Atom ersetzt sind, und  $Z_3$  ist eine Einfach-Bindung, ein Sauerstoff-Atom, eine  $-\text{O}-\text{CO}-$  oder eine  $-\text{CO}-\text{O}-$  Gruppe. Cyc ist eine 1,4-Cyclohexyl-Gruppe.

$-E-F-$  und  $-G-H-$  sind vorzugsweise Phenylpyrimidine, darunter



$Z_2$  ist vorzugsweise ein Sauerstoff-Atom.  $Z_3$  ist vorzugsweise eine Einzelbindung oder eine  $-\text{O}-\text{CO}-$  Gruppe, am meisten bevorzugt, eine  $-\text{O}-\text{CO}-$  Gruppe. Cyc ist vorzugsweise eine trans-1,4-Cyclohexenyl-Gruppe.  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  sind vorzugsweise Alkyl- oder  $\omega$ -Alkenyl-Gruppen mit 3 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen und mehr bevorzugt Alkyl-Gruppen mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoff-Atomen.

Bevorzugte Wirts-Gemische der vorliegenden Erfindung umfassen etwa 50 Gew.-% oder mehr Verbindungen der Formel  $R_1-\text{O}-\text{C}-\text{D}-\text{O}-R_2$  oder etwa 50 Gew.-% eines Gemischs von Verbindungen der Formeln  $R_1-\text{O}-\text{C}-\text{D}-\text{O}-R_2$  oder

$R_3-E-F-\text{O}-4$ , worin wenigstens 10 Gew.-% eine Verbindung der Formel  $R_1-\text{O}-\text{C}-\text{D}-\text{O}-R_2$  sind.

Bevorzugte Wirts-Gemische umfassen auch wenigstens etwa 10 Gew.-% Verbindungen der Formel  $R_5-G-H-\text{O}-\text{CO}-\text{Cyc}-R_6$ .

Die vorliegende Erfindung stellt auch Verfahrensweisen zur Analyse von in engerer Wahl stehenden, chiralen nicht-racemischen Verbindungen auf ihre Fähigkeit, eine kurze Ganghöhe der ferroelektrischen Phase in Gemischen zu induzieren, die eine lange  $N^*$ -Ganghöhe behalten, zur Verfügung. Analoge Verfahrensweisen zur Identifizierung von Wirten, die für einen Einsatz in Gemischen der vorliegenden Erfindung mit kurzer ferroelektrischer Ganghöhe und langer  $N^*$ -Ganghöhe geeignet sind, werden ebenfalls bereitgestellt.

Die vorliegende Erfindung macht weiterhin Verfahrensweisen zur Herstellung von kontraststarken DHF-Zellen verfügbar, insbesondere von kontraststarken Zellen, die Halbwellenplatten sind. Solche DHF-Zellen werden dadurch hergestellt, daß eine FLC-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung, die bei den Arbeitstemperaturen des Geräts eine kurze Ganghöhe der ferroelektrischen Phase und bei Temperaturen von wenigstens  $1-2^\circ\text{C}$  oberhalb des  $N^*$ -Übergangspunktes eine lange  $N^*$ -Ganghöhe aufweist, zwischen gleichmäßig beabstandete Elektrodenplatten eingeführt wird. Die Elektrodenplatten werden oberflächenbehandelt, um eine Ausrichtungsschicht bereitzustellen, wie eine unidirectional geriebene Polymer-Schicht. Der FLC wird auf wenigstens  $5^\circ$  oberhalb des Übergangspunktes in die  $N^*$ -Phase erhitzt, zwischen die oberflächenbehandelten Elektrodenplatten eingeführt und langsam mit einer Geschwindigkeit von  $0,05-2^\circ\text{C}/\text{min}$  in die ferroelektrische Phase abgekühlt, um eine gute Ausrichtung des FLC zu erzielen.

FLC-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in jedem beliebigen FLC-Gerät eingesetzt werden, das den Einsatz eines Materials mit kurzer Ganghöhe der ferroelektrischen Phase erfordert oder Nutzen daraus zieht. Die FLC-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in Geräten mit dem sogenannten anti-ferroelektrischen Effekt und in bistabilen SSFLC-artigen Zellen eingesetzt werden. Die vorliegende Erfindung macht auch FLC-Vorrichtungen mit FLC-Schichten verfügbar, die FLC-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen.

#### Kurze Beschreibung der Figuren

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer DHFLC-Zelle mit smektischen  $C^*$ -Schichten senkrecht zu den Elektrodenplatten in der Bücherregal-Geometrie. Die Helix-Achse verläuft längs  $\hat{n}$ , der Normalen der smektischen Schicht parallel zu den Elektrodenplatten. Die Ganghöhe der Helix ( $p$ ) ist dargestellt. Für DHF-Effekt-Zellen ist die Zelldicke ( $d$ ) viel größer als die Größe der  $C^*$ -Ganghöhe.

Fig. 2 zeigt eine graphische Darstellung der linearen optischen Antwort einer planar ausgerichteten DHFLC-Zelle der vorliegenden Erfindung bei Anlegen einer linearen Treiber-Spannung. Die DHFL-Zelle ist  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  dick und enthält das DHFLC-Gemisch 1 aus Beispiel 4.

Fig. 3 zeigt einen Vergleich der Ausrichtung einer DHFLC-Zelle der vorliegenden Erfindung ( $2,5\text{-}\mu\text{m}$ -Zelle mit Gemisch 1), Ansicht A, mit einer  $2,5\text{-}\mu\text{m}$ -DHFLC-Zelle unter Verwendung eines im Handel erhältlichen DHF-Gemischs 5679 (Hoffman La Roche), Ansicht B. Die Ansichten A und B sind Mikrophotographien der

Textur der Zellen. Die das Gemisch 1 der vorliegenden Erfindung enthaltende DHFLC-Zelle ist viel glatter in ihrer Textur als das DHFLC-Gemisch des Standes der Technik, was ein Anzeichen für die bessere Ausrichtung der Zelle der Ansicht A ist. Die das Gemisch 1 enthaltende DHFLC-Zelle hat ein Kontrast-Verhältnis von 158 : 1, während die 5679 enthaltende Zelle ein Kontrast-Verhältnis von 25 : 1 hat.

Fig. 4 zeigt eine graphische Darstellung der Größe der Ganghöhe über der Temperatur für ein repräsentatives FLC-Gemisch der vorliegenden Erfindung, Gemisch 1 (MX5565). Die Änderung der C\*-Ganghöhe (leere Quadrate) und der N\*-Ganghöhe (ausgefüllte Quadrate) in  $\mu\text{m}$  als Funktion der Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ ) ist dargestellt. Der Maßstab für die N\*-Ganghöhe (y-Achse, rechts) ist 10mal größer als der Maßstab für die C\*-Ganghöhe (y-Achse, links). Die Temperatur-Bereiche der smektischen A- (A), der smektischen C\* (C\*), der chiralen nematischen (N\*) und der isotropen (I) Phase sind mit den durch gestrichelte Linien bezeichneten Übergangspunkten in der Graphik dargestellt. Die tatsächlichen Werte der C\*-Ganghöhe und der N\*-Ganghöhe im Gemisch 1 sind beide negativ. In der Fig. 4 wurden die absoluten Beträge der Ganghöhe verwendet, um die Änderung der Größe der Ganghöhe als Funktion der Temperatur zu vergleichen.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Im Stand der Technik ist wohlbekannt, daß eine verbesserte Ausrichtung und ein verbessertes Kontrast-Verhältnis in SSFLC-Zellen erleichtert werden kann durch einen FLC, der eine N\*-Phase mit langer Ganghöhe bei höheren Temperaturen hat, zu der ferroelektrischen geeigneten chiralen smektischen Phase (siehe beispielsweise WO 87/06 021). Zur Erleichterung der Ausrichtung in SSFLCs sollte die N\*-Ganghöhe wenigstens gleich d und vorzugsweise 4d oder größer sein. Im Stand der Technik ist ebenfalls wohlbekannt, daß für die Herstellung der SSFLC-Zellen die Zellen-Ausrichtung weiterhin durch die Anwesenheit einer Zwischenstufe einer smektischen A-Phase im Temperaturbereich zwischen der chiralen geeigneten smektischen ferroelektrischen Phase und der N\*-Phase in dem FLC erleichtert wird. Im Stand der Technik besteht jedoch die Ansicht, daß SSFLC-Zellen eine relativ lange Ganghöhe (typischerweise länger als d und vorzugsweise länger als 4d) in ihrer ferroelektrischen Phase erfordern.

Es ist schwierig, mit Methoden und Zusammensetzungen des Standes der Technik einen starken Kontrast in DHFLC-Geräten zu erreichen. Das Kontrast-Verhältnis ist definiert als das Verhältnis des durchgelassenen Lichts im EIN-Zustand (durch das Gerät hindurchgehende maximale Menge weißen Lichts) zu demjenigen im AUS-Zustand (durch das Gerät hindurchgehende minimale Menge weißen Lichts). Zur Erzielung eines maximalen Kontrasts wird eine DHFLC-Zellen-Halbwellenplatte zwischen gekreuzte (Linear-)Polarisatoren positioniert und so orientiert, daß bei Anlegen von  $E_{\text{max}}$  (oder  $-E_{\text{max}}$ ) eine minimale Durchlässigkeit beobachtet wird. Ein maximaler Kontrast wird dann erhalten, wenn die an der Zelle anliegende Spannungs-Stufe die optische Achse um insgesamt  $45^{\circ}$  zwischen dem EIN-Zustand und dem AUS-Zustand dreht. Am häufigsten wird der Kontrast durch Licht limitiert, das im AUS-Zustand durchsickert. Daneben wird die maximale Durchlässigkeit im EIN-Zustand durch eine maximale Rotation der optischen Achse um weniger als  $45^{\circ}$  begrenzt, da FLCs oft Neigungswinkel haben, die kleiner als  $22,5^{\circ}$  sind.

Eine minimale Durchlässigkeit im AUS-Zustand erfordert eine gute gleichmäßige Ausrichtung des DHFLC im Inneren der Zellen zwischen den Elektrodenplatten. Sehr wenig wird im Stand der Technik über eine Verbesserung der Ausrichtung in DHFLC-Zellen mitgeteilt. Funschilling und Schadt (1989) (loc.cit.) schlagen vor, daß der Kontrast von DHFLC-Zellen verbessert werden kann, geben jedoch keinerlei Anweisungen, wie ein größerer Kontrast als 40 : 1 zu erreichen ist. Sie setzten Techniken der Ausrichtung durch Scherung ein, um DHFLC-Zellen mit einem Kontrast-Verhältnis von 40 : 1 zu erhalten. Techniken der Ausrichtung durch Scherung sind jedoch nicht sehr praktisch für eine Fertigung im großen Maßstab. Über praktischere Techniken der Ausrichtung mittels unidirektionalen Reibens oder Bürstens der Ausrichtungsschichten wurde berichtet, daß sie Kontrast-Verhältnisse in DHFLC-Zellen von nur 12 : 1 ergeben. Die EP 3 09 774 bezieht sich auf eine DHF-Zelle mit einem Kontrast-Verhältnis von 100 : 1, macht jedoch keine Angaben im einzelnen darüber, wie dieser Kontrast erzielt wurde.

Die Erfinder haben herausgefunden, daß Verfahrensweisen analog denjenigen, die bei der Verbesserung der Ausrichtung und des Kontrasts bei SSFLC-Zellen dazu eingesetzt werden können, die Ausrichtung und den Kontrast in DHFLC-Zellen zu verbessern. Die Erfinder haben herausgefunden, daß eine N\*-Ganghöhe, die genügend lang ist, um eine Ausrichtung und spezieller eine planare Ausrichtung und eine "Bücherregal"-Anordnung einer DHFLC-Zelle in FLC-Zusammensetzungen erreicht werden kann, die auch eine kurze Ganghöhe der ferroelektrischen Phase besitzen, die für DHFLC-Zellen nötig ist, die gegen eine Entwindung der Helix stabil sind. FLC-Zusammensetzungen mit einer ferroelektrischen Phase mit einer kurzen Ganghöhe, z. B. einer smektischen C\*-Phase, und einer N\*-Phase mit langer Ganghöhe bei höheren Temperaturen können durch Anwendung von Verfahrensweisen wie den in WO 87/06 021 beschriebenen ausgerichtet werden. Diese Verfahrensweisen vereinigen eine Behandlung der Zellenoberfläche (d. h. der Ausrichtungsschichten) mit dem Abkühlen des FLC im Kontakt mit den behandelten Oberflächen der Zellenplatten von der nematischen Phase zu der ferroelektrischen Phase. Eine gute FLC-Ausrichtung und ein hoher DHFLC-Zellen-Kontrast resultieren. DHFLC-Zellen mit hohem Kontrast, d. h. 40 : 1 oder höher, und vorzugsweise 100 : 1 oder höher, können mit Hilfe dieser Verfahrensweisen hergestellt werden. Das Abkühlen des FLC von der nematischen Phase zu der ferroelektrischen Phase kann begleitet sein vom Anlegen eines elektrischen Feldes quer zu der FLC-Schicht. Es wurde auch gefunden, daß die Anwesenheit einer orthogonalen smektischen Phase, wie etwa einer smektischen A-Phase, einer Zwischenstufe bezüglich der Temperatur zwischen der nematischen und der ferroelektrischen Phase, weiterhin eine gute Ausrichtung und die Erzeugung von kontraststarken Zellen fördert.

Im einzelnen haben die Erfinder chirale nicht-racemische Dotierungsmittel gefunden, die in Kombination mit geeigneten Wirten eine kurze Ganghöhe der ferroelektrischen Phase induzieren, ohne eine kurze Ganghöhe in

chiralen nematischen Phasen zu induzieren. Es wurde gefunden, daß sowohl der FLC-Wirt als auch das Dotierungsmittel für eine chirale nicht-racemische kurze Ganghöhe die relativen Größen des Ferroelektrikums, d. h. der Ganghöhen der smektischen C\*- und der N\*-Phase beeinflussen.

Wie üblich umfaßt eine ferroelektrische Flüssigkristall-Zelle der vorliegenden Erfindung eine FLC-Schicht bekannter Dicke (d) zwischen haltenden Platten. Wie beispielsweise in der DHFLC-Zelle 10 der Fig. 1 gezeigt ist, hat eine Zelle Platten 11 und 12 und eine FLC-Schicht 15. Die Platten können aus Glas, Kunststoff oder einem anderen Material mit geeigneten optischen Eigenschaften hergestellt sein und sind im wesentlichen parallel zu einander. Wenigstens eine der Platten ist transparent oder semi-transparent. In einem in der Betriebsart der Durchlässigkeit betriebenen Gerät sind typischerweise beide Platten transparent oder semitransparent. In einem in der Betriebsart der Reflexion arbeitenden Gerät hat eine der Platten eine reflektierende Oberfläche. Die Platten sind mit Elektroden etwa eine Metallfolie oder eine abgeschiedene reflektierende Oberfläche. Die Platten sind mit Elektroden versehen, so daß an die Elektroden eine Spannung angelegt werden kann, um ein elektrisches Feld quer zu der FLC-Schicht zu erzeugen. Beispielsweise können transparente oder semi-transparente leitende Schichten (13, 14) auf der inneren Oberfläche der Platten aufgebracht sein, wie wiederum in Fig. 1 gezeigt ist. Zu geeigneten transparenten oder semitransparenten Elektroden-Materialien gehören, neben anderen, Zinnoxid und Indiumzinnoxid. In einem in der Betriebsart der Reflexion arbeitenden, einen Metallspiegel verwendenden Gerät kann die reflektierende Oberfläche auch als Elektrode dienen. Die Elektrode kann eine einzelne anliegende Schicht sein, die beispielsweise als Schicht bereitgestellt wird, die auf einer Platte insgesamt abgeschieden ist, oder sie kann in einem gewünschten Muster niedergelegt werden, das beispielsweise in Form eines Gitters über der Platte unter Bildung von Pixeln angebracht ist. Abstandshalter können zwischen den Platten benutzt werden, um die gewünschte FLC-Dicke zu erhalten.

FLC-Zellen der vorliegenden Erfindung können mit Ausrichtungsschichten auf den inneren Oberflächen der Elektrodenplatten im Kontakt mit der FLC-Schicht versehen werden, um eine gewünschte FLC-Ausrichtung zu induzieren oder die FLC-Ausrichtung innerhalb der Zelle zu unterstützen oder zu verbessern. Zur Erzielung einer hohen Ausrichtung und eines hohen Kontrastes wird die Verwendung von Ausrichtungsschichten bevorzugt. Beispielsweise kann eine Nylon-, Polyimid-, Polyamid- oder andere polymere Schicht auf den inneren Oberflächen der Platten aufgebracht sein. Solche Ausrichtungsschichten werden in einer Richtung gerieben oder gebürstet (unidirektionales Reiben), beispielsweise mit einem weichen Reyon-Tuch. Die Schichten auf gegenüberliegenden Platten werden in der gleichen Richtung gerieben, jedoch kann das Reiben auf den gegenüberliegenden Platten parallel oder antiparallel erfolgen. Das Bereitstellen einer geriebenen oder gebürsteten überliegenden Platten parallel oder antiparallel erfolgen. Das Bereitstellen der Zellenoberflächen bezeichnet. Diese Ausrichtungsschicht auf den Zellplatten wird auch als Behandlung der Zellenoberflächen bezeichnet. Diese Oberflächenbehandlungen bewirken, unterstützen oder verbessern die Ausrichtung der FLC-Moleküle in der FLC-Schicht, wie in der Technik anerkannt wird. Zu anderen Techniken der Ausrichtung für FLCs zählen Arbeitsgänge des Scherens und eine schräge Aufdampfung von  $\text{SiO}_x$  auf die inneren Oberflächen der Zellenplatten. Die Techniken der Ausrichtung können dazu benutzt werden, um eine gewünschte Ausrichtung zu erzielen, beispielsweise entweder eine planare oder eine homöotrope Ausrichtung, die für eine besondere Anwendung angemessen ist.

DHFLC-Zellen sind FLC-Zellen, die die Helix-Direktor-Struktur innerhalb der FLC-Schicht beibehalten und somit nicht oberflächenstabilisiert sind. Die Helix-Direktor-Struktur einer DHF-Zelle ist in Fig. 1 veranschaulicht. Innerhalb einer smektischen Schicht ist die mittlere lange Molekülachse  $\hat{n}$  in einem Winkel ( $\Psi$ ) zu der Normalen der Schicht  $\hat{z}$  orientiert. Ferroelektrische Materialien besitzen eine spontane Polarisation P, die parallel zu den Schichtebenen und senkrecht zu  $\hat{n}$  ist. In ausgerichteten FLCs folgen  $\hat{n}$  und P einer Schneckenbewegung um  $\hat{z}$  von smektischer Schicht zu smektischer Schicht, wie in der Fig. 1 angegeben ist. P und  $\hat{n}$  aufeinanderfolgender Schichten machen eine Schneckenbewegung über einen azimuthalen Winkel  $\Phi$  wobei sie die in der Fig. 1 dargestellte Helix-Direktor-Struktur bilden. Die Schicht-Normale ist parallel zu der Helix-Achse. Der Abstand längs der Helix-Achse zwischen Orten, an denen  $\hat{n}$  und P die jeweils gleichen Orientierungen haben, d. h. für eine Änderung von  $\Phi$  um  $360^\circ$ , ist der Betrag der Ganghöhe. Die Ganghöhe kann + oder - sein, was entgegengesetzte Verdrillungsrichtungen der Helix anzeigt. Die Helix-Struktur der DHFLC-Schicht kann im wesentlichen in der gesamten FLC-Schicht oder nur in einem zentralen Teil der FLC-Schicht vorliegen. Eine ausreichende Helix-Struktur muß in der Schicht vorliegen, damit eine gegebene Zelle einen DHF-Effekt zeigt. Beispielsweise kann es sein, daß die Helix-Direktor-Struktur der FLC-Schicht in der Nachbarschaft der Platten-Oberflächen infolge von Oberflächen-Wechselwirkungen zerrissen wird. Bevorzugte DHFLC-Zellen sind solche, in denen die Anwesenheit der Helix-Struktur der FLC-Schicht maximiert wird. Der Kontrast der DHFLC-Zelle wird durch gute molekulare Ausrichtung des FLC verbessert. Die Techniken des Ausrichtens für DHF-Zellen sollten so sein, daß eine Ausrichtung ohne ein vollständiges Zerreißen der Helix-Struktur erleichtert wird. Bevorzugte Techniken des Ausrichtens für DHF-Zellen sind solche, die eine gute Ausrichtung ohne nennenswerteres Zerreißen der Helix-Direktor-Struktur ermöglichen. Die Erfinder haben gefunden, daß der Einsatz parallel geriebener Nylon-Ausrichtungsschichten für die Produktion kontraststarker DHF-Effekt-Zellen bevorzugt wird. Wie oben erörtert wurde, ist der DHF-Effekt in der Technik nunmehr wohlbekannt. Eine DHFLC-Zelle oder ein eine solche Zelle enthaltendes DHFLC-Gerät ist eines, bei dem das Anlegen einer inkrementellen Spannungsänderung an die Zellelektroden eine inkrementelle Verzerrung der Helix-Struktur der FLC-Schicht nach sich zieht, und als Folge dieser Verzerrung gibt es eine inkrementelle Änderung in der erfaßten optischen Anisotropie der Zelle. Nach der auch im Stand der Technik herrschenden Auffassung zeigt eine DHFLC-Zelle eine inkrementelle Änderung der Orientierung ihrer optischen Achse sowie eine inkrementelle Änderung der Doppelbrechung mit einer inkrementellen Änderung der Spannung. Beide dieser Effekte tragen zu der nachgewiesenen Änderung der optischen Anisotropie als Funktion der Spannung bei.

FLCs, die Halbwellenplatten sind, haben besondere Vorteile für eine Verwendung in elektrooptischen Geräten. Halbwellenplatten sind so entworfen, daß

$$\Delta n_d = \frac{\lambda}{2}$$

Halbwellenplatten-FLC-Zellen erfordern niedrigere Betriebsspannungen und sind für Breitband-Anwendungen nützlicher als Zellen höherer Ordnung (z. B.  $3/2\lambda$  etc.).

Die Änderung der Durchlässigkeit einer Halbwellen-FLC-Zelle mit der Wellenlänge ist beträchtlich geringer als bei Zellen höherer Ordnung. Dies trifft insbesondere für Anwendungen im Sichtbaren zu, wo eine FLC-Halbwellenplatte, die so entworfen ist, daß  $\Delta n_d = \lambda/2$  bei etwa  $\lambda = 550$  nm gilt, eine im wesentlichen achromatische Halbwellenplatte über das gesamte sichtbare Spektrum hinweg ist.

Die Gemische der vorliegenden Erfindung mit sehr kurzer ferroelektrischer Ganghöhe ermöglichen den Bau von DHF-Zellen, die gegen eine Entwindung stabil sind und die als Halbwellen konzipiert werden können ( $\Delta n_d = \lambda/2$ ).

Die N\*- und die ferroelektrische Ganghöhe können mit Hilfe beliebiger, in der Technik bekannter Verfahren gemessen werden. Die Cano-Keil-Methode kann zur Messung entweder der ferroelektrischen (d. h. der smektischen C\*-) oder der N\*-Ganghöhe in Proben herangezogen werden, die eine längere Ganghöhe als etwa 0,5 bis 0,6 µm haben. Siehe: R. Cano (1967), Bull. Soc. France Mineral Crystallogr. XC 333; P. Kassubek und G. Meier (1969), Mol. Cryst. Liq. Cryst. 8: 305—315; Ph. Marinot-Lagarde et al. (1981), Mol. Cryst. Liq. Cryst. 75: 249—286. Selektive Messungen der Reflexion dicker (etwa 400 µm), homöotrop ausgerichteter Zellen werden typischerweise eingesetzt, um Ganghöhen mit einer Größe von weniger als etwa 0,5 µm zu messen. Siehe: K. Kondo et al. (1982), Jpn. J. Appl. Phys. 21: 224.

Die ferroelektrische und die N\*-Ganghöhe eines FLC-Materials variieren als Funktion der Temperatur. Typischerweise tendiert die ferroelektrische Ganghöhe zu einer Erniedrigung mit fallender Temperatur, und die N\*-Ganghöhe tendiert am Übergangspunkt zwischen der N\*-Phase und der bei niedrigerer Temperatur existierenden smektischen Phase gegen Unendlich. Oft fällt die N\*-Ganghöhe innerhalb einiger Zehntelgrade oberhalb des N\*-Übergangspunktes sehr rasch ab. Kompensationsmittel der Ganghöhe der nematischen Phase können dazu eingesetzt werden, die N\*-Ganghöhe bei Temperaturen oberhalb des Übergangspunktes zu verlängern. Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung vereinigen eine lange N\*-Ganghöhe bei wenigstens 1—2°C oberhalb des Übergangspunktes mit einer kurzen ferroelektrischen Ganghöhe bei anwendbaren Arbeitstemperaturen des Geräts (etwa 10°C bis 80°C).

Fig. 4 zeigt, wie sich die Größen der C\*- und der N\*-Ganghöhe eines repräsentativen Gemischs der vorliegenden Erfindung als Funktion der Temperatur ändern. Die N\*-Ganghöhe ist in der Fig. 4 in einem zehnfach größeren Maßstab aufgetragen als die C\*-Ganghöhe. Die C\*-Ganghöhe und die N\*-Ganghöhe von Gemisch 1 sind stets negativ (d. h. die Ganghöhe oder die Verdrillung sind durch ein — (Minus-) Zeichen gekennzeichnet). Dieses Gemisch hat eine orthogonale smektische Phase, hier eine smektische A-Phase, eine Zwischenstufe zwischen der chiralen smektischen Phase (smektisch C\*) und der chiralen nematischen Phase. Geht man oben von dem Übergang A zu N\* aus, so nimmt bei abnehmender Temperatur die N\*-Ganghöhe gegen Unendlich zu. In diesem Gemisch beträgt die N\*-Ganghöhe etwa 5 µm bei einer Temperatur etwa 10°C oberhalb des A-N\*-Übergangs und etwa 7,5 µm bei etwa 5°C oberhalb dieses Übergangs und nimmt bei etwa 2°C oberhalb dieses Übergangs auf über etwa 35 µm zu. Mit der Annäherung der Temperatur an den A-N\*-Übergangspunkt steigt die N\*-Ganghöhe gegen Unendlich an.

FLC-Mischungen der vorliegenden Erfindung zeigen eine lange N\*-Ganghöhe bei 1—2°C oberhalb des Übergangspunktes in die N\*-Phase und zeigen vorzugsweise eine lange N\*-Ganghöhe bis wenigstens hinauf zu 5°C oberhalb dieses Übergangspunktes, und am meisten bevorzugt haben sie eine lange N\*-Ganghöhe über die gesamte N\*-Phase hinweg. Die Messung der N\*-Ganghöhe kann ohne weiteres bei Temperaturen von etwa 1—2°C oberhalb des N\*-Übergangspunktes oder darüber durchgeführt werden. Wenn sich die Temperatur dem Übergangspunkt bis zu einem Abstand innerhalb von etwa 1°C nähert, wird es schwierig, genaue Messungen der N\*-Ganghöhe zu erhalten.

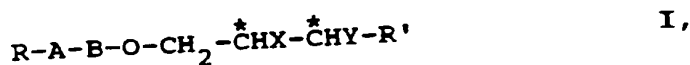
Wie ebenfalls in Fig. 4 gezeigt ist, kann die C\*-Ganghöhe sich als Funktion der Temperatur ändern. Gemisch 1 hat eine C\*-Ganghöhe von weniger als 0,5 µm bei Raumtemperatur (20°C bis 30°C). FLC-Mischungen der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise eine kurze Ganghöhe bei Temperaturen, die für den Betrieb optischer Geräte nutzbar sind. Die anwendbaren Betriebstemperaturen variieren in Abhängigkeit vom Typ des Geräts und seiner Anwendung. Bei manchen Anwendungen sind kurze C\*-Ganghöhen bei Raumtemperatur erwünscht. Bei anderen Anwendungen kann es notwendig oder wünschenswert sein, bei höheren Temperaturen zu arbeiten. In solchen Fällen sind FLCs mit kurzer C\*-Ganghöhe bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur, z. B. bei 40°C bis 80°C, wünschenswert.

Kontraststarke DHF-Zellen der vorliegenden Erfindung werden in der Weise hergestellt, daß ein FLC-Gemisch der vorliegenden Erfindung zwischen beabstandete Elektrodenplatten eingeführt wird. Die innere Oberfläche der Elektrodenplatten wird vorzugsweise mit einer Oberflächenbehandlung ausgerüstet, die eine Ausrichtung erleichtert, so etwa eine unidirektional geriebene Polymer-Schicht. Die behandelten Platten werden relativ zu einander so ausgerichtet, daß die Reibrichtungen der Ausrichtungsschichten auf gegenüberliegenden Platten parallel oder antiparallel sind. Das FLC-Gemisch wird zwischen die Zellenplatten bei einer Temperatur eingeführt, die wenigstens etwa 5°C oberhalb des N\*-Übergangspunktes liegt. Vorzugsweise wird das FLC-Gemisch zwischen die Zellenplatten bei einer solchen Temperatur eingeführt, bei der es in der isotropen Phase vorliegt. Dann wird der FLC in die N\*-Phase abgekühlt und von einer Temperatur wenigstens etwa 5°C oberhalb des N\*-Übergangspunktes in die ferroelektrische Phase langsam abgekühlt. Der FLC wird mit einer Geschwindigkeit von 0,05—2°C/min von einer Temperatur wenigstens etwa 5°C oberhalb des N\*-Übergangspunktes in die darunterliegende smektische Phase abgekühlt. Wenn eine orthogonale smektische Phase vorhan-

den ist, wird der FLC langsam durch die orthogonale smektische Phase hindurch in die bei niedrigerer Temperatur vorliegende ferroelektrische Phase abgekühlt.

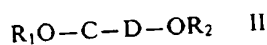
Die resultierende ausgerichtete DHFLC-Zelle wird dann geprüft, um die Ausrichtung zu beurteilen, wie dies in Fachkreisen bekannt ist, beispielsweise durch Messen des Kontrast-Verhältnisses der Zelle. Gewünschtenfalls kann man einen oder mehrere zusätzliche Schritte des Aufheizens bis zur N\*-Phase und danach des langsamen Abkühlens bis zu der ferroelektrischen Phase durchführen, um eine verbesserte Ausrichtung zu erreichen. Es wird bevorzugt, daß die Arbeitsweise des Ausrichtens wiederholt wird, bis eine wesentliche Ausrichtung erreicht ist. Eine wesentliche Ausrichtung einer DHF-Zelle ist eine solche, daß weniger als etwa 0,025% des einfallenden Lichtes durch die Zelle hindurchsickert, wenn diese zwischen gekreuzten Polarisatoren in die Position der minimalen Durchlässigkeit (AUS-Zustand) versetzt wird. Eine bevorzugte Ausrichtung einer DHF-Zelle ist eine solche, die ein Durchsickern von weniger als etwa 0,01% des einfallenden Lichtes im AUS-Zustand zuläßt. Diese Arbeitsweise des Ausrichtens der Zelle ergibt eine DGHF-Zelle mit hohem Kontrast.

FLC-Zusammensetzungen, die Phasen- und Ganghöhen-Eigenschaften besitzen, die in den Geräten der vorliegenden Erfindung von Nutzen sind, werden beispielhaft durch Zusammensetzungen repräsentiert, die ein Dotierungsmittel für eine kurze Ganghöhe der ferroelektrischen Phase mit chiralen nicht-racemischen 2,3-Dialkogenalkoxy-Schwanz-Gruppen enthalten, wie diejenigen, die in dem US-Patent 50 51 506 und in den US-Patentanmeldungen der Serial Nos. 07/7 63 134 und 07/5 56 656 beschrieben sind. Verbindungen der Formel I



worin A, B, X, Y und R die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben und R' Alkyl, Alkenyl, Alkylsilyl oder eine andere Gruppe ist, wie sie oben definiert ist, können nach Methoden, die in USSN 07/7 63 134 beschrieben sind, oder routinemäßigen Abänderungen dieser Methoden synthetisiert werden. Verbindungen der Formel I, in denen R' eine Acyl-Gruppe ist, können nach Methoden, die in USSN 07/5 56 656 beschrieben sind, oder routinemäßigen Abänderungen dieser Methoden synthetisiert werden. Die oben zitierten Methoden können ohne weiteres mittels bekannter Hilfsmaßnahmen adaptiert werden, wie sie in den PCT-Anmeldungen WO 89/10 356, WO 87/05 015 oder WO 86/06 401 oder dem US-Patent 48 86 622 für die Synthese von Verbindungen der Formel I beschrieben sind, die trans-1,4-Cyclohexylen-Gruppen enthalten.

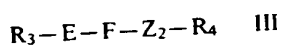
FLC-Zusammensetzungen, die Phasen- und Ganghöhen-Eigenschaften besitzen, die in den Geräten der vorliegenden Erfindung von Nutzen sind, werden beispielhaft durch Zusammensetzungen repräsentiert, die ein Dotierungsmittel für eine kurze Ganghöhe der ferroelektrischen Phase und einen oder mehrere Wirt(e) enthalten, die wenigstens etwa 10 Gew.-% der Dialkoxy-Verbindungen der Formel II



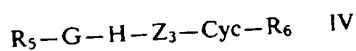
in der R<sub>1</sub>, C, D und R<sub>2</sub> die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Als Wirts-Komponenten geeignete Verbindungen der Formel II sind entweder im Handel erhältlich oder können nach wohlbekannten Verfahren oder durch routinemäßige Anpassung wohlbekannter Verfahren, wie derjenigen, die in der EPA-Anmeldung EP 3 07 880 und der Schweizer Anmeldung CH 5 93 495 verfügbar gemacht sind, synthetisiert werden.

Wirte der vorliegenden Erfindung können zusätzlich zu den Verbindungen der Formel II eine oder mehrere der Verbindungen der Formeln III und IV



oder



enthalten, worin R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, E, F, Z<sub>2</sub>, G, H, Z<sub>3</sub> und Cyc die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Verbindungen der Formel III oder IV, die in den Wirten der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind entweder im Handel erhältlich oder können nach Verfahren, die in der Fachwelt wohlbekannt sind, oder durch routinemäßige Anpassung wohlbekannter Verfahren hergestellt werden.

Ein in den Geräten der vorliegenden Erfindung einsetzbares, chirales nicht-racemisches Dotierungsmittel mit Eigenschaften der Induzierung einer kurzen C\*-Ganghöhe kann durch routinemäßige Tests nach folgender Arbeitsweise ausgewählt werden:

Gemische von 10 bis 50 Gew.-% des zu testenden chiralen nicht-racemischen Moleküls (d. h. des in die engere Wahl gezogenen Dotierungsmittels) mit einer bei Raumtemperatur smektischen C- oder C\*-Wirtsverbindung, die wenigstens 10 Gew.-% einer Dialkoxy-Verbindung der Formel II umfaßt, vorzugsweise den smektischen C-Wirten (Hosts) H<sub>1</sub> und H<sub>2</sub> (deren Zusammensetzungen in den Beispielen verfügbar gemacht werden), werden hergestellt. Gemische annehmbarer Dotierungsmittel zeigen eine smektische C\*-Phase und eine chirale nematische Phase bei höheren Temperaturen bei einer gewissen Dotierungsmittel-Konzentration zwischen etwa 10 und 50 Gew.-%. In die engere Wahl gezogene chirale nicht-racemische Moleküle, die die smektische C-Phase oder die nematische Phase in allen solchen Gemischen zerstören, sind keine annehmbaren Dotierungsmittel für eine kurze Ganghöhe gemäß der vorliegenden Erfindung. Die C\*- und die N\*-Ganghöhe der Gemische mit den zu prüfenden Dotierungsmitteln werden gemessen. Die N\*-Ganghöhe wird bei Temperaturen über etwa 1°C bis

2°C oberhalb des Übergangspunktes in die N\*-Phase gemessen. Die C\*-Ganghöhe wird in dem Bereich der anwendbaren Arbeitstemperaturen des Geräts (etwa 10°C bis etwa 80°C) gemessen. Am typischsten wird die N\*-Ganghöhe bei etwa 2°C oberhalb des N\*-Übergangspunktes gemessen, und die C\*-Ganghöhe wird bei Raumtemperatur (20–30°C) gemessen. Annehmbare Dotierungsmittel für kurze Ganghöhen sind solche, in denen in wenigstens einem der Gemische das Verhältnis N\*-Ganghöhe/C\*-Ganghöhe etwa 1 oder größer ist. Bevorzugte Dotierungsmittel für kurze Ganghöhen sind solche, in denen in wenigstens einem Gemisch das Verhältnis N\*-Ganghöhe/C\*-Ganghöhe etwa 4 oder größer ist. Bei mehr bevorzugten Dotierungsmitteln zeigt wenigstens eines der Test-Gemische ein N\*/C\*-Ganghöhen-Verhältnis von etwa 10 oder mehr. Bevorzugte Dotierungsmittel sind solche, in denen wenigstens eines der Gemische eine smektische C\*-Ganghöhe von weniger als etwa 0,25 µm bei Raumtemperatur und eine N\*-Ganghöhe bis zu etwa 2°C oberhalb des Übergangspunktes von etwa 2,5 µm oder mehr zeigt. Mehr bevorzugte Dotierungsmittel sind solche, in denen wenigstens eines der Gemische eine C\*-Ganghöhe von 0,15 µm oder kleiner bei Raumtemperatur hat. Bevorzugte Dotierungsmittel sind solche, die bei Dotierungsmittel-Konzentrationen unter etwa 10 bis 20% (Gew./Gew.) die kürzeste C\*-Ganghöhe induzieren, ohne die N\*-Ganghöhe unter etwa 4 µm zu erniedrigen. Diese Arbeitsweise kann leicht angewandt werden, um chirale Dotierungsmittel auszuwählen, die eine kurze ferroelektrische Ganghöhe in irgendeiner chiralen geeigneten smektischen Phase induzieren.

Ein smektischer C- oder C\*-Wirt, der für den Einsatz in Kombination mit Dotierungsmitteln der vorliegenden Erfindung, die eine kurze Ganghöhe induzieren, geeignet ist, kann durch routinemäßiges Testen gemäß der folgenden Arbeitsweise ausgewählt werden:

Die in die engere Wahl gezogenen smektischen C- oder C\*-Wirt zeigen eine smektische C- oder C\*-Phase und vorzugsweise bei höheren Temperaturen eine nematische Phase. Für Geräte-Anwendungen bevorzugte Wirte haben eine smektische C- oder C\*-Phase bei anwendbaren Arbeitstemperaturen des Geräts (10°C bis 50°C). Bevorzugte, in die engere Wahl gezogene Wirte haben eine orthogonale smektische Phase, beispielsweise eine smektische A-Phase, als Zwischenstufe bei Temperaturen zwischen der smektischen C- oder C\*-Phase und der nematischen Phase. Gemische eines zu prüfenden Wirts mit 10 bis 50 % eines der speziellen, beispielhaft genannten Dotierungsmittel für kurze Ganghöhen gemäß der vorliegenden Erfindung, MDW128, MDW232, MDW116, MDW198, MDW316 oder MDW317, wie sie in den Beispielen definiert werden, werden hergestellt. Wirte, die sich zum Testen gemäß dieser Arbeitsweise eignen, müssen sich mit wenigstens einem der beispielhaft genannten Dotierungsmittel in einer Dotierungsmittel-Konzentration zwischen etwa 10 und 50% (Gew./Gew.) mischen. Die C\*-Ganghöhe und die N\*-Ganghöhe der Gemische mit den zu prüfenden Wirten werden gemessen. Die N\*-Ganghöhe wird bei Temperaturen über etwa 1°C bis 2°C oberhalb des N\*-Übergangspunktes gemessen. Die C\*-Ganghöhe wird bei anwendbaren Arbeitstemperaturen des Geräts, etwa 10°C bis 80°C, gemessen. Am typischsten wird die N\*-Ganghöhe bei 2°C oberhalb des Übergangspunktes gemessen, und die C\*-Ganghöhe wird bei Raumtemperatur gemessen. Annehmbare Wirte für eine Verwendung in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind solche, in denen das Verhältnis N\*-Ganghöhe/C\*-Ganghöhe wenigstens eines der getesteten Gemische etwa 1 oder größer ist. Bevorzugte Wirte sind solche, in denen das Verhältnis N\*-Ganghöhe/C\*-Ganghöhe wenigstens eines der Gemische etwa 4 oder größer ist. Bei mehr bevorzugten Wirten ist das N\*/C\*-Ganghöhen-Verhältnis etwa 10 oder mehr. Bevorzugte Wirte sind solche, in denen wenigstens eines der Gemische eine smektische C\*-Ganghöhe von weniger als etwa 0,25 µm bei Raumtemperatur und eine N\*-Ganghöhe bis zu etwa 2°C oberhalb des Übergangspunktes der N\*-Phase von etwa 2,5 µm oder mehr zeigt. Mehr bevorzugte Wirte sind solche, in denen wenigstens eines der Gemische eine C\*-Ganghöhe von 0,15 µm oder kleiner bei Raumtemperatur hat.

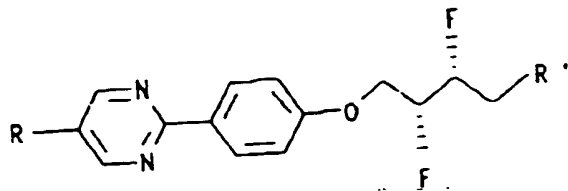
Diese Arbeitsweise kann leicht angewandt werden, um irgendwelche ferroelektrischen Wirte auszuwählen. Wenn erst ein eine kurze Ganghöhe induzierendes chirales Dotierungsmittel nach der hierin im vorstehenden beschriebenen Arbeitsweise identifiziert worden ist, kann dieses neu identifizierte Dotierungsmittel in der analytischen Prüfung auf Wirte mit ferroelektrischer Phase an Stelle der oben speziell identifizierten Dotierungsmittel-Verbindungen eingesetzt werden. Infolge von Mischungs-Inkompatibilitäten oder anderer Faktoren kann es vorkommen, daß ein spezielles Dotierungsmittel der vorliegenden Erfindung nicht in allen Wirten mit ferroelektrischer, smektischer C- oder smektischer C\*-Phase eine kurze Ganghöhe induziert.

Wirte sind typischerweise achiral, oder sie sind chirale nicht-racemische Materialien mit einer niedrigen Dichte der Polarisierung.

Die folgenden Beispiele sind zur Erläuterung der Praxis der vorliegenden Erfindung gedacht, sollen jedoch deren Umfang in keiner Weise einschränken.

#### Beispiele

In den folgenden Beispielen wurden chirale FLC-Dotierungsmittel der Formel



in denen R und R' die aufgeführten Bedeutungen haben,

R	R'	Bezeichnung	$P_{ext}$ $nC/cm^2$	Vorzeichen der Verdrillung d. Helix $C^*/N^*$
$C_6H_{13}$	$C_3H_7$	MDW128	187 <sup>a</sup>	-/-
$C_8H_{17}$	$C_3H_7$	MDW232	270 <sup>a</sup>	-/-
$C_9H_{19}$	$C_3H_7$	MDW116	250 <sup>a</sup>	-/-
$C_{10}H_{21}$	$C_3H_7$	MDW198	247 <sup>a</sup>	-/-
$C_6H_{13}$	$-OCOCH_3$	MDW316	350 <sup>b</sup>	-/-
$C_6H_{13}$	$-OCOC_2H_5$	MDW317	396 <sup>b</sup>	-/-

a) extrapoliert aus Messungen von Ps bei 25 °C in HI-Wirt;

b) extrapoliert aus Messungen von Ps in chiralem oder racemischen 4'-Methylhexyloxyphenyl-4-n-decyloxybenzoat;

in FCL-Wirts-Gemische eingeführt, und die  $C^*$ -Ganghöhe und die  $N^*$ -Ganghöhe der resultierenden Gemische wurden bestimmt. Die Messungen der Ganghöhe wurden mit Hilfe von Standard-Verfahren durchgeführt, mit der Cano-Keil-Technik oder mittels selektiver Reflexion, wie sie beispielsweise bei R. Cano (1967), loc.cit., oder von K. Kondo et al. (1982), loc.cit., beschrieben ist. Für alle Phasendiagramme sind die Temperaturen in °C angegeben, und es gelten I = isotrop,  $N^*$  = chiral nematisch, A = smektisch A,  $C^*$  = chiral smektisch C, C = smektisch C und X = kristallin.

#### Beispiel 1

#### Abhängigkeit der $C^*$ und der $N^*$ -Ganghöhe vom Wirts-Typ

Gemische von MDW116 mit drei Typen von FLC-Wirten wurden gemäß der obigen Beschreibung auf ihre  $C^*$  und  $N^*$ -Ganghöhe untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung der Gemische, die 10 Gew.-% in diesen Wirten enthielten, sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

C\*- und N\*-Ganghöhe 10proz. Gemische von MDW 116 mit verschiedenen Typen smektischer C\*-Wirte

Wirts-Typ	N*-Ganghöhe	C*-Ganghöhe
Dialkoxyphenylpyrimidin	-4,5	-1,0
Alkylalkoxyphenylpyrimidin	-5,3	-3,0
Phenylbenzoat	-0,8	-2,7

Der Wirt spielt eine dramatische Rolle bei der Induktion der Ganghöhe in dem Gemisch durch das Dotierungsmittel. Durch Veränderung des Wirts kann die C\*-Ganghöhe so stark wie bis zum 3fachen verändert werden, und die N\*-Ganghöhe kann bis zu mehr als dem 5fachen verändert werden.

Dialkoxy-Wirte lieferten die kürzeste C\*-Ganghöhe, während sie eine lange N\*-Ganghöhe aufrechterhielten.

Beispiel 2

FLC-Gemische mit kurzer C\*-Ganghöhe

Difluoralkoxy-Dotierungsmittel induzieren eine kurze Ganghöhe in Dialkoxyphenylpyrimidin-Wirten. Tabelle 2 faßt Messungen der C\*- und der N\*-Ganghöhe von Gemischen aus 30 Gew.-% ausgewählter Dotierungsmittel in einem ausgewähltem Dialkoxyphenylpyrimidin-Wirt H1 zusammen.

Tabelle 2

Dotie- rungs- mittel	C*-Ganghöhe <sup>1</sup> HTP <sup>3</sup>	N*-Ganghöhe <sup>2</sup> HTP <sup>3</sup>	Phasendiagramm des Gemischs
MDW128	-0,36 µm (-9,3)	-1,5 µm (-2,2)	I--79--N*--66--A--56--C*
MDW116	-0,24 µm (-13,9)	-1,4 µm (-2,4)	I--80--N*--65--A--61--C*
MDW232	-0,22 µm (-15,2)	-1,3 µm (-2,6)	I--79--N*--57--C*
MDW198	<-0,15 µm (>-22,2)	-1,0 µm (-3,3)	I--80--N*--50--C*

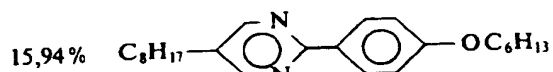
<sup>1</sup> gemessen bei 20 °C.

<sup>2</sup> gemessen bei 2 °C oberhalb des N\*-Phasen-Übergangs.

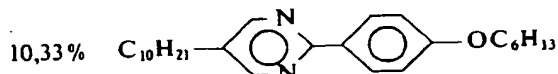
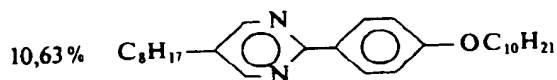
<sup>3</sup> HTP = Helix-Verdrillungs-Vermögen (Helical Twisting Power). = (Ganghöhe x  $\frac{\text{Gew.-%}}{100}$ )<sup>-1</sup>.

H1 ist ein achirales smektisches C-Wirtsmaterial mit der Zusammensetzung (in Gew.-%):

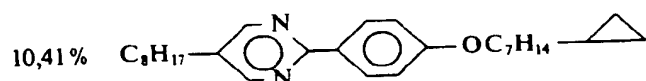




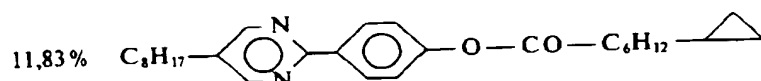
5



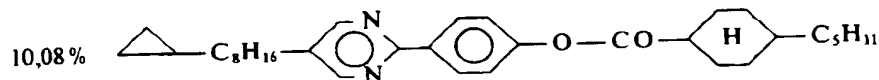
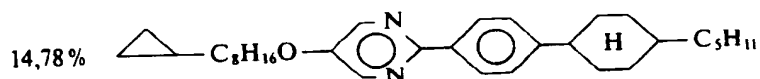
10



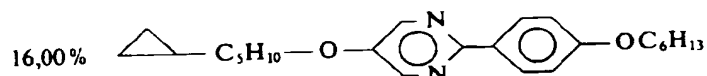
15



20



25



30

H1 hat das folgende Phasendiagramm:

35

I-89-N-70-A-66-C

### Beispiel 3

Änderung der C\* und der N\*-Ganghöhe als Funktion der Dotierungsmittel-Konzentration

40

Gemische von MDW232 in einem smektischen C\*-Wirt, H2, der Dialkoxypyridylpyrimidine umfaßt, wurden hergestellt, und die C\*- und die N\*-Ganghöhe der Gemische wurden jeweils gemessen. Wie in Tabelle 3 dargestellt ist, wird mit der Zunahme der Gew.-% in dem Gemisch die C\*-Ganghöhe kürzer. Das Verhältnis N\*-Ganghöhe/C\*-Ganghöhe in diesen Gemischen ist wenigstens 8, und in dem Gemisch mit 30 Gew.-% ist das Verhältnis größer als 10.

45

50

55

60

65

Tabelle 3

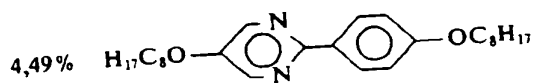
MDW232 Gew.-%	C*-Gang- höhe <sup>1</sup> HTP <sup>3</sup>	N*-Gang- höhe <sup>2</sup> HTP <sup>3</sup>	Gang- höhen- Verhältnis N*/C*	Phasendiagramm des Gemischs
10	-0,57 $\mu\text{m}$ (-17,5)	-4,8 $\mu\text{m}$ (-2,1)	8,4	I-92-N*-75-A-71-C*
20	-0,30 $\mu\text{m}$ (-16,7)	-2,4 $\mu\text{m}$ (-2,1)	8,0	I-87-N*-69-A-66-C*
30	<-0,15 $\mu\text{m}$ (>-22,2)	-1,6 $\mu\text{m}$ (-2,1)	>10,7	I-84-N*-63-C*

1 gemessen bei 20 °C.

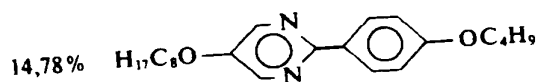
2 gemessen bei 2 °C oberhalb des N\*-Phasen-Übergangs.

3 HTP = Helix-Verdrillungs-Vermögen (Helical Twisting Power) = (Ganghöhe x  $\frac{\text{Gew.}/\text{Gew.}\%}{100}$ )<sup>-1</sup>.

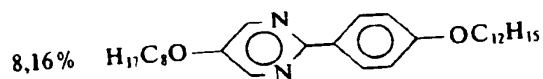
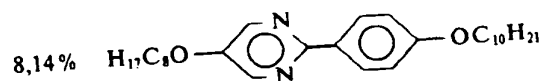
H2 ist ein achiraler smektischer C-Wirt mit der Zusammensetzung (in Gew.-%):



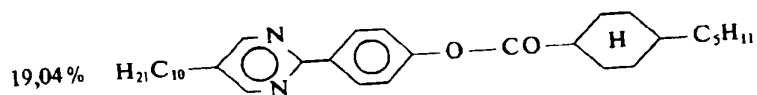
5



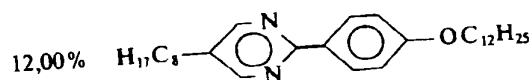
10



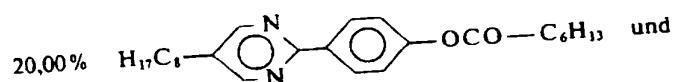
15



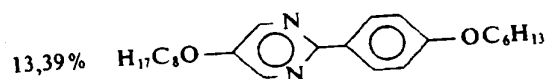
20



25



30



35

und sein Phasendiagramm ist I-93-N-78-A-71-C.

#### Beispiel 4

#### Gemische mit kompensierter N\*-Ganghöhe

Sämtliche der folgenden Gemische haben eine C\*-Ganghöhe, die kleiner als 1 µm ist, und eine N\*-Ganghöhe, die größer als 10 µm ist.

Gemisch 1 hat die Zusammensetzung:

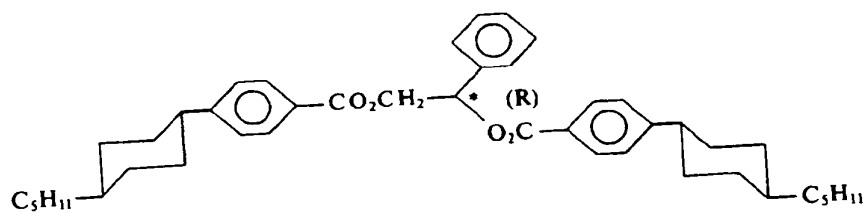
10% MDW198,

15% MDW116,

0,8% ZLI4572,

74,2% FELIX008.

ZLI4572 ist ein im Handel erhältliches Ganghöhen-Kompensationsmittel mit dem Phasendiagramm I-133-X:



60

65

**Gemisch 1:**

$C^*$ -Ganghöhe (25 °C) = -0,27  $\mu\text{m}$ ;

$N^*$ -Ganghöhe (2 °C oberhalb  
des  $N^*$ -Phasenübergangs) = -38  $\mu\text{m}$ ;

und das Phasendiagramm ist

I--80-- $N^*$ --65--A--62-- $C^*$ --<25--X

Fig. 2 veranschaulicht den DHF-Effekt in einer 2,5  $\mu\text{m}$  dicken DHF-Zelle die eine in Form eines Bücherregals ausgerichtete Schicht des Gemischs 1 enthält. Die optische Antwort in der Zelle ist nahezu linear mit dem angelegten, elektrischen Treiber-Feld.

Gemisch 2 hat die Zusammensetzung:

10% MDW316,  
10% MDW317,  
0,7% ZLI4572,  
79,3% FELIX008.

**Gemisch 2:**

$C^*$ -Ganghöhe (22 °C) = -0,21  $\mu\text{m}$ ;

$N^*$ -Ganghöhe = -30  $\mu\text{m}$ ;

und das Phasendiagramm ist

I--72-- $N^*$ --58--A--45-- $C^*$ --<22--X

Gemisch 3 hat die Zusammensetzung:

10% MDW198,  
20% MDW232,  
0,9% ZLI4572,  
69,1% H1.

**Gemisch 3:**

$C^*$ -Ganghöhe (22 °C) = -0,19  $\mu\text{m}$ ;

$N^*$ -Ganghöhe = -36  $\mu\text{m}$ ;

und das Phasendiagramm ist

I--82-- $N^*$ --55-- $C^*$ --<22--X

FELIX008 ist ein im Handel erhältlichliches FLC-Gemisch mit dem Phasendiagramm:

I--86-- $N^*$ --75--A--70-- $C^*$ --(-7)--X ,

und FELIX008 hat eine Polarisation von -9,6 nC/cm<sup>2</sup>.

**Beispiel 5****Vergleich des Kontrasts von DHF-Zellen**

Zwei DHF-Zellen (2,5  $\mu\text{m}$  dick) wurden unter Einsatz eines im Handel erhältlichlichen DHF-Gemischs (Hoffman La Roche 5679) und des (vorstehenden) Gemischs 1 hergestellt.

Die in der Durchlässigkeits-Betriebsart arbeitenden 2,5- $\mu\text{m}$ -Zellen wurden hergestellt durch Beschichten der inneren Oberflächen der Platten mit ITO (Indiumzinnoxid)-Elektrodenschichten. Eine Nylon-Schicht wurde auf die Elektrodenplatten geschleudert und getrocknet. Die Nylon-Schicht wurde mit einem weichen Reyon-Tuch in einer Richtung gerieben. Die Ausrichtungsschichten wurden auf den gegenüberliegenden Platten in paralleler Richtung gerieben. Die Platten wurden mit Abstandshaltern versehen und so zusammengebaut, daß die Reibrichtungen parallel und in derselben Richtung verliefen. Das FLC-Gemisch wurde auf 100°C erhitzt und durch die Kapillarkwirkung in die Zelle eingeführt. Das FLC-Gemisch wurde in der Zelle langsam mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,5°C/min abgekühlt, bis die smektische  $C^*$ -Phase erreicht worden war. Diese Behandlung

ergab planar ausgerichtete Zellen. Beide Zellen, eine, die das Gemisch 1 enthielt, und eine, die Roche 5679 enthielt, wurden zwischen gekreuzte Polarisatoren gebracht, und eine angemessene Spannung wurde an die Elektroden angelegt, um die optische Anisotropie der Zellen zu verändern. Die Textur der Zellen und der Kontrast der Zellen wurde unter den gleichen Bedingungen untersucht.

Mikrophotographien der Textur der beiden Zellen sind in der Fig. 2, Ansicht A, Gemisch 1, und Ansicht B dargestellt. Die Textur der Zelle mit dem Gemisch 1 ist viel glatter. Der Kontrast der Zelle mit dem Gemisch 1 war signifikant höher (158 : 1) als derjenige der 5679 enthaltenden Zelle (25 : 1).

# Patentansprüche

1. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät, umfassend eine ferroelektrische Flüssigkristall-Schicht bekannter Dicke, die zwischen Elektrodenplatten angeordnet ist, von denen wenigstens eine transparent oder semitransparent ist, ein Mittel zum Anlegen einer solchen Spannung an diese Elektroden quer zu der ferroelektrischen Flüssigkristall-Schicht, so daß die optische Anisotropie des Geräts dadurch verändert wird, Mittel zur optischen Unterscheidung der Veränderung der optischen Anisotropie des Geräts mit der angelegten Spannung,
- worin der ferroelektrische Flüssigkristall der Schicht eine ferroelektrische Phase und eine chirale nematische Phase bei Temperaturen oberhalb der ferroelektrischen Phase zeigt,
- wobei in der ferroelektrischen Phase die Ganghöhe der natürlichen Helix des ferroelektrischen Flüssigkristalls hinreichend kürzer ist als die Dicke der ferroelektrischen Flüssigkristall-Schicht in dem Gerät, so daß der ferroelektrische Flüssigkristall eine Helix-Direktor-Struktur hat und nicht oberflächenstabilisiert ist, und in der nematischen Phase die Ganghöhe der natürlichen Helix des ferroelektrischen Flüssigkristalls hinreichend länger ist als die Dicke der ferroelektrischen Flüssigkristall-Schicht, um die Ausrichtung der ferroelektrischen Flüssigkristall-Schicht in dem Gerät zu erleichtern.
2. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, das ein DHFLC-Gerät ist.
3. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix in der ferroelektrischen Phase bei anwendbaren Betriebstemperaturen des Geräts etwa 1 µm oder kleiner ist.
4. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix in der nematischen Phase etwa 4 µm oder größer ist.
5. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der ferroelektrischen Flüssigkristall-Schicht zwischen etwa 0,5 µm und 6,0 µm liegt.
6. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix in der ferroelektrischen Phase bei Raumtemperatur kleiner als 0,39 µm ist.
7. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix in der ferroelektrischen Phase bei Raumtemperatur kleiner als 0,25 µm ist.
8. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix in der ferroelektrischen Phase bei Raumtemperatur kleiner als 0,15 µm ist.
9. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix in der chiralen nematischen Phase bei Temperaturen von wenigstens etwa 1°C bis 2°C oberhalb des N\*-Übergangspunktes gleich der Dicke der FLC-Schicht oder größer als diese ist.
10. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix in der chiralen nematischen Phase bei Temperaturen von wenigstens etwa 1°C bis 2°C oberhalb des N\*-Übergangspunktes wenigstens etwa das 4fache der Dicke der FLC-Schicht ist.
11. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ferroelektrische Phase eine smektische C\*-Phase ist.
12. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix in der ferroelektrischen Phase kleiner als 1/2 der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ist.
13. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin Mittel zum Ausrichten der ferroelektrischen Flüssigkristall-Schicht in Berührung mit dieser ferroelektrischen Flüssigkristall-Schicht umfaßt, so daß dadurch die Molekül-Direktoren der Moleküle in der ferroelektrischen Flüssigkristall-Schicht im wesentlichen in einer ausgewählten Richtung ausgerichtet werden.
14. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zum Ausrichten unidirektional geriebene polymere Ausrichtungsschichten umfassen.
15. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zum Ausrichten unidirektional geriebene Nylon-Ausrichtungsschichten umfassen.
16. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die unidirektional geriebenen Nylon-Ausrichtungsschichten auf den inneren Oberflächen der Platten in Berührung mit dem FLC aufgebracht sind und die Richtungen des Reibens der Ausrichtungsschichten auf den gegenüberliegenden Platten parallel sind.
17. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Kontrast-Verhältnis von 40 : 1 oder mehr hat.
18. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Kontrast-Verhältnis von 100 : 1 oder mehr hat.
19. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen eine Halbwellenplatte im Bereich der sichtbaren Wellenlängen ist.

20. Kontraststarkes elektrooptisches Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke zwischen etwa  $0,25/\Delta n$  und  $0,30/\Delta n$   $\mu\text{m}$  liegt, worin  $\Delta n$  die Doppelbrechung des FLC ist.

21. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung, umfassend wenigstens zwei Komponenten, die eine ferroelektrische Phase und eine chirale nematische Phase bei Temperaturen oberhalb der ferroelektrischen Phase aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix in der nematischen Phase bei Temperaturen von wenigstens etwa  $1^\circ\text{C}$  bis  $2^\circ\text{C}$  oberhalb des  $N^*$ -Übergangspunktes wenigstens etwa 4mal größer ist als die Ganghöhe der natürlichen Helix in der ferroelektrischen Phase bei etwa Raumtemperatur.

22. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein chirales Dotierungsmittel und eine Wirts-Verbindung umfaßt.

23. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirts-Verbindung ein smektischer C- oder  $C^*$ -Wirt ist.

24. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 22, gekennzeichnet durch die Phasen-Seguenz:  $I, N^*, \text{smektisch orthogonal, smektisch ferroelektrisch}$  — mit abnehmender Temperatur.

25. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 24, gekennzeichnet durch die Phasen-Seguenz:  $I, N^*, A, C^*$  — mit abnehmender Temperatur.

26. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix in der chiralen nematischen Phase wenigstens etwa 10mal größer ist als die Ganghöhe der natürlichen Helix in der ferroelektrischen Phase.

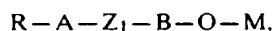
27. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die ferroelektrische Phase eine smektische  $C^*$ -Phase ist.

28. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin ein Kompensationsmittel für die Ganghöhe der nematischen Phase enthält, das dasselbe Vorzeichen der Ganghöhe in der ferroelektrischen Phase wie das chirale Dotierungsmittel aufweist und das entgegengesetzte Vorzeichen der Ganghöhe in der nematischen Phase wie das chirale Dotierungsmittel aufweist.

29. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Ganghöhe der natürlichen Helix der Zusammensetzung in der ferroelektrischen Phase bei Raumtemperatur  $0,25 \mu\text{m}$  oder kleiner ist und die Ganghöhe der natürlichen Helix der Zusammensetzung in der nematischen Phase bei wenigstens etwa  $1^\circ\text{C}$  bis  $2^\circ\text{C}$  oberhalb des  $N^*$ -Übergangspunktes  $8 \mu\text{m}$  oder länger ist.

30. Ferroelektrisches Flüssigkristall-Material nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 30 Gew.-% oder weniger des chiralen Dotierungsmittels umfaßt.

31. Ferroelektrisches Flüssigkristall-Material nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das chirale Dotierungsmittel eine chirale nicht-racemische Verbindung der Formel



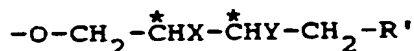
ist, in der

A und B unabhängig voneinander aus 1,4-Phenylen, 1,4-Phenylen, in dem ein oder zwei der Ring-Kohlenstoff-Atome durch Stickstoff-Atome ersetzt sind, oder 1,4-Cyclohexylen sind,

$Z_1$  eine Einfachbindung, ein O-Atom, eine  $-\text{CO}-\text{O}-$  oder eine  $-\text{O}-\text{CO}-$ Gruppe ist,

R eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen ist, in der ein oder mehrere, einander nicht-benachbarte Kohlenstoff-Atome durch eine Doppelbindung, ein O-Atom, ein S-Atom oder eine  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ersetzt sein können, und

O-M eine 2,3-Dihalogenalkyl-Struktureinheit der Formel



ist, worin

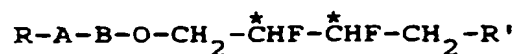
\* ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom darstellt,

X und Y unabhängig voneinander Halogene sind und

R' eine Gruppe mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen ist, in der ein oder mehrere, einander nicht-benachbarte Kohlenstoff-Atome durch eine Doppelbindung ein O-Atom, ein S-Atom oder eine  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ersetzt sein können, oder eine Acyl-Gruppe  $-\text{OCO}-\text{R}''$ , worin

R'' eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen ist, in der ein oder mehrere, einander nicht-benachbarte Kohlenstoff-Atome durch eine Doppelbindung, ein O-Atom, ein S-Atom oder eine  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ersetzt sein können.

32. Ferroelektrisches Flüssigkristall-Material nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß das Dotierungsmittel eine chirale nicht-racemische 2,3-Difluoralkyloxy-Verbindung der Formel

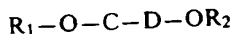


ist, worin

\* ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom darstellt, eine der Gruppen A oder B ein 1,4-Phenylen ist und die

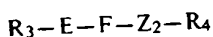
andere der Gruppen A oder B ein 2,5-Phenylpyrimidin ist und worin R' eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen oder eine Acyl-Gruppe  $-\text{OCO}-\text{R}''$  mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen ist.

33. Ferroelektrisches Flüssigkristall-Material nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Konfiguration des Dotierungsmittels 2-R, 3-R oder 2-S, 3-S ist. 5
34. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß R' eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen ist.
35. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß R' eine Acyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen ist.
36. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Wirts-Material umfaßt, das wenigstens etwa 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel 10



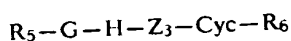
umfaßt, in der eine der Gruppen C oder D ein 1,4-Phenylen ist und die andere der Gruppen C oder D ein 1,4-Phenylen ist, in dem eines oder mehrere der Kohlenstoff-Atome des Rings jeweils durch ein Stickstoff-Atom ersetzt sind, und worin

- R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen oder eine Alkylsilyl-Gruppe mit 4 bis 22 Kohlenstoff-Atomen sind.
37. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenyl-Gruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen sind. 20
38. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin ein Kompensationsmittel für die Ganghöhe der nematischen Phase umfaßt.
39. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin eine oder mehrere Verbindungen der Formel 25



umfaßt, worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenyl-Gruppen mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen oder eine Alkylsilyl-Gruppe mit etwa 4 bis etwa 22 Kohlenstoff-Atomen sind und worin eine der Gruppen E oder F 1,4-Phenylen ist und die andere der Gruppen E oder F 1,4-Phenylen ist, worin ein oder zwei der Ring-Kohlenstoff-Atome durch ein Stickstoff-Atom ersetzt sind, und

- Z<sub>2</sub> ein Sauerstoff-Atom, eine  $-\text{CO}-\text{O}-$  oder eine  $-\text{O}-\text{CO}-$  Gruppe ist.
40. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß Z<sub>2</sub> ein Sauerstoff-Atom oder eine  $-\text{CO}-\text{O}-$  Gruppe ist. 35
41. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß Z<sub>2</sub> ein Sauerstoff-Atom ist.
42. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß eine der Gruppen E oder F 1,4-Phenylen ist und die andere der Gruppen E oder F ein 2,4-Pyrimidin ist. 40
43. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenyl-Gruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen sind.
44. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin eine oder mehrere Verbindungen der Formel 45



umfaßt, in der R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenyl-Gruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen oder eine Alkylsilyl-Gruppe mit etwa 4 bis etwa 22 Kohlenstoff-Atomen sind, eine der Gruppen E oder F 1,4-Phenylen ist und die andere der Gruppen E oder F 1,4-Phenylen ist, worin ein oder zwei der Ring-Kohlenstoff-Atome durch ein Stickstoff-Atom ersetzt sind, Z<sub>3</sub> eine Einfach-Bindung, ein Sauerstoff-Atom, eine  $-\text{O}-\text{CO}-$  oder eine  $-\text{CO}-\text{O}-$  Gruppe ist und Cyc eine 1,4-Cyclohexyl-Gruppe ist.

45. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß Z<sub>3</sub> eine Einfach-Bindung oder eine  $-\text{O}-\text{CO}-$  Gruppe ist. 55
46. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß Z<sub>3</sub> eine  $-\text{O}-\text{CO}-$  Gruppe ist.
47. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß Cyc eine trans-1,4-Cyclohexyl-Gruppe ist.
48. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß eine der Gruppen G oder H 1,4-Phenylen ist und die andere der Gruppen G oder H ein 2,5-Phenylpyrimidin ist. 60
49. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenyl-Gruppen mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoff-Atomen sind.
50. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das chirale Dotierungsmittel in der Zusammensetzung in einer Menge von 30 Gew.-% oder weniger vorliegt, die Wirts-Verbindung in der Zusammensetzung in einer Menge von 50 Gew.-% oder mehr vorliegt und das Ganghöhen-Kompensationsmittel in der Zusammensetzung in einer Konzentration von 1 Gew.-% oder weniger vorliegt. 65

51. Ferroelektrische Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Neigungswinkel, der größer als etwa  $18^\circ$  ist, und eine spontane Polarisation von mehr als etwa  $10 \text{ nC/cm}^2$  hat.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

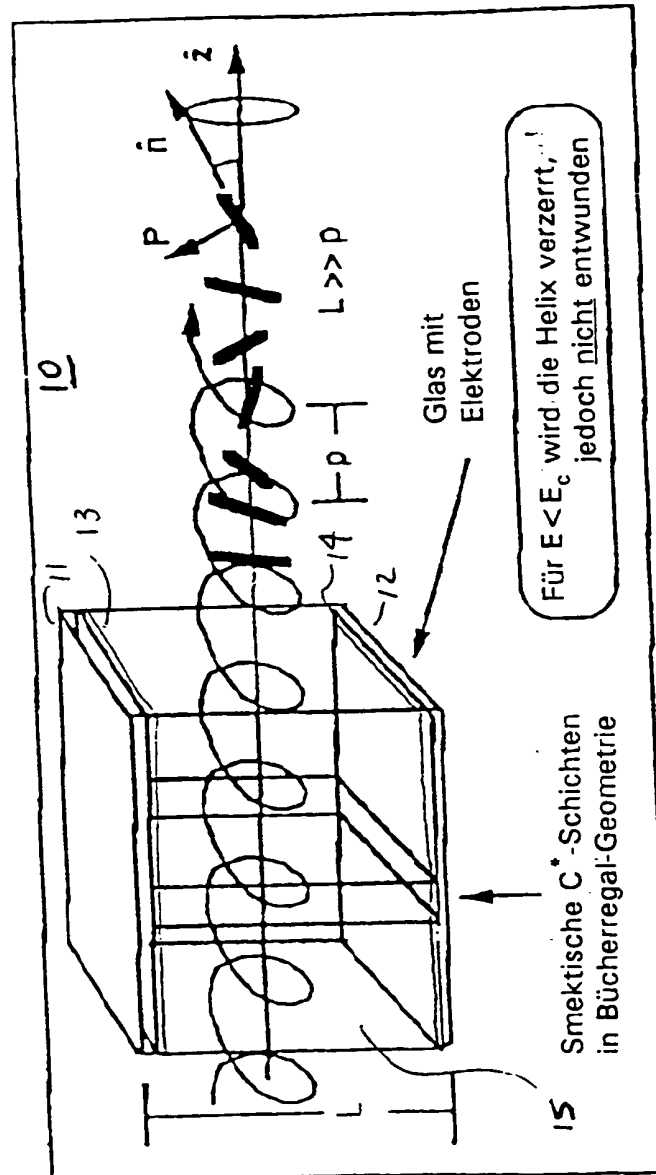
55

60

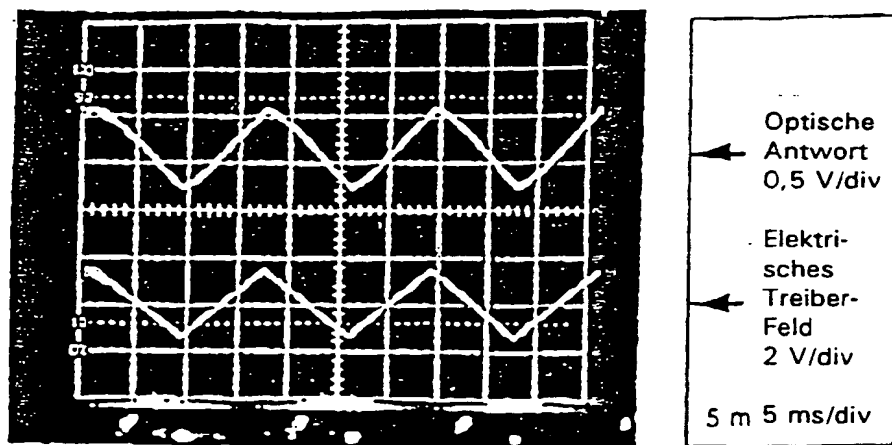
65



Figur 1

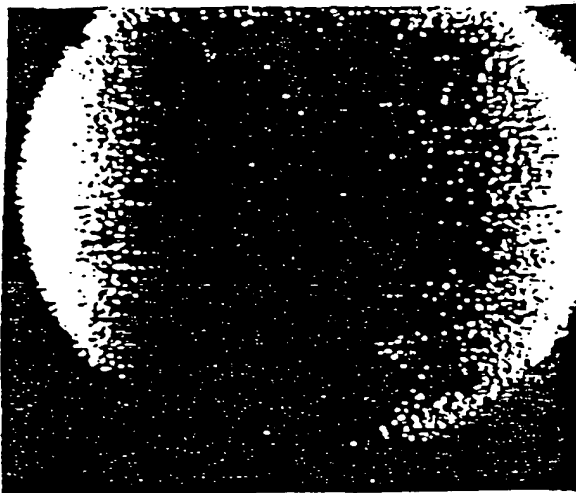


Figur 2

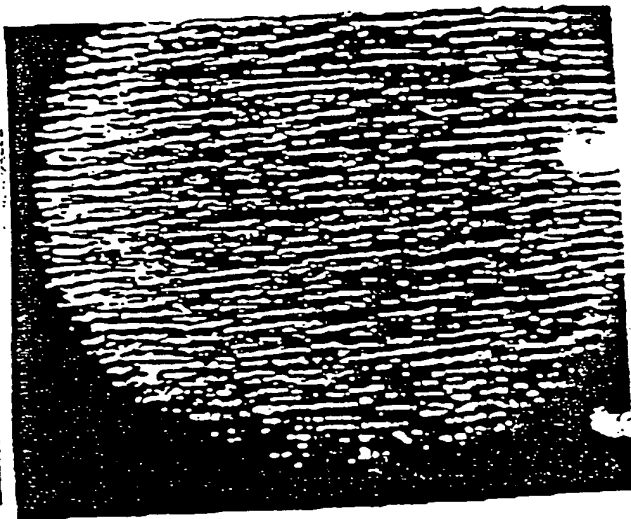


Treiber-Spannung und optische Antwort einer DHFLC-Zelle

Figur 3



A



B

Figur 4

